



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

DEPOSIZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI
RICOPRIMENTI DI SILICE SU ACCIAIO INOX
OTTENUTI CON PLASMA ATMOSFERICO

Relatore: Prof.ssa Irene Calliari
Correlatore: Dott. Illya Kulyk

Laureando: MARCO CARAI

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

Ringraziamenti

Vorrei, prima ancora di ogni altra cosa, ringraziare le numerose persone che hanno permesso, in un modo o nell'altro, la stesura di questo testo.

Sto scrivendo queste righe a pochissime ore dalla discussione della Tesi. Perché?

Perché l'esperienza mi ha insegnato che gli aiuti arrivano da un momento all'altro, più inaspettati che richiedi, e allora l'unico modo per poter ringraziare tutti, ma proprio tutti, è quello di popolare questa facciata al *very last minute*. Talmente *last* che adesso i nomi mi verranno fuori dalle dita sulla tastiera in un battibaleno. Non ci sarà tempo di metterli in ordine e di dire chi ha fatto cosa. Una drittata per non rendere il merito dovuto a ciascuno? Spesso ci si azzecca, però stavolta chi ha pensato male ha fatto peccato...

Grazie di cuore a Martina Muzio, Illya Kulyk, Irene Calliari, Loris Cunico, Massimiliano Carbone, Marco Scapinello, Cesare Fasolo, i tecnici del Laboratorio Prove sui Materiali da Costruzione del Dipartimento di Costruzioni e Trasporti dell'Università degli Studi di Padova, i cuochi della Ristorazione Donazzon, Claudio De Lazzari, tutte le persone utili e simpatiche che ho incontrato nei laboratori ma di cui non so il nome perché per queste cose sono terribile, e ovviamente alla mia famiglia.

E alla copisteria, che ha assecondato i miei tempi più che stretti.

Riassunto

Il lavoro esposto nelle prossime pagine verte sulla caratterizzazione di depositi *silica-like* ottenuti tramite trattamento superficiale con un *atmospheric-pressure plasma jet* (APPJ) su acciaio inox AISI 316L, con un duplice scopo: da un lato verificare, ed eventualmente quantificare, se l'instabilità intrinseca nella generazione di plasma all'interno del jet di plasma atmosferico (caratteristica da lungo tempo riscontrata), si traduca in una irriproducibilità dei risultati, dall'altro lato scoprire come questi depositi varino le loro proprietà, principalmente spessore e composizione chimica, in base alle condizioni di trattamento.

Tutto questo fungerà da punto di partenza per uno studio più ampio volto all'incremento delle proprietà di biocompatibilità dell'acciaio inox.

Questo lavoro di tesi è stato svolto nei laboratori di Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie (CIVEN), presso il Parco scientifico VEGA di Marghera (VE), per quanto riguarda la deposizione e successiva caratterizzazione di depositi realizzati tramite tecnologia con plasma atmosferico.

Parte della preparazione dei campioni impiegati è avvenuta presso il Laboratorio di Metallografia del Dipartimento di Innovazione Meccanica e Gestionale dell'Università degli Studi di Padova ed il Laboratorio Prove sui Materiali da Costruzione del Dipartimento di Costruzioni e Trasporti dell'Università degli Studi di Padova.

Indice

INTRODUZIONE	1
STATO DELL'ARTE	5
CAPITOLO 1 – MATERIALI IMPIEGATI	7
1.1 L'ACCIAIO INOSSIDABILE	7
1.1.1 Ricerca della procedura preparativa	8
1.2 L'ORTOSILICATO TETRAETILE (TEOS)	9
CAPITOLO 2 – <i>ATMOSPHERIC-PRESSURE PLASMA JET</i>	11
2.1 STRUTTURA E PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO	11
2.3 POSIZIONAMENTO DEI CAMPIONI SUL PIANO DI LAVORO	12
2.4 REALIZZAZIONE DELLA MESSA A TERRA	13
2.5 PARAMETRI OPERATIVI	14
CAPITOLO 3 – PROFILOMETRIA	17
3.1 BREVE INTRODUZIONE ALL'ANALISI	17
3.2 DESCRIZIONE ED USO DELLO STRUMENTO	17
3.3 SVILUPPO DI CODICI IN <i>MATHEMATICA</i> [®]	19
3.3.1 Importazione dei dati	19
3.3.2 Raddrizzamento dei profili	20
3.3.3 Calcolo della rugosità media R_a	21
3.3.3.1 Parametri per la misura della rugosità R_a dell'acciaio	22
3.3.4 Ulteriori caratteristiche implementate	23
3.4 <i>TEST RUN</i> : PROBLEMI E SOLUZIONI	23
3.5 VERIFICA DELLA BONTÀ DEL METODO	27
3.6 ULTERIORE SVILUPPO DEGLI SCRIPT IN <i>MATHEMATICA</i> [®]	29
CAPITOLO 4 – SPETTROSCOPIA FTIR-ATR	33
4.1 BREVE INTRODUZIONE ALL'ESAME	33
4.2 DESCRIZIONE ED USO DELLO STRUMENTO	34
4.3 SVILUPPO DI CODICI IN <i>MATHEMATICA</i> [®]	35
4.3.1 Importazione dei dati	35
4.3.2 Misurazione del rapporto tra le aree dei picchi	36
4.3.4 Ulteriori caratteristiche implementate	37
4.4 ESECUZIONE DI UNA MISURA	37
CAPITOLO 5 – RISULTATI	41

5.1 MISURA DELLE CONDIZIONI AMBIENTALI	41
5.2 PROVE DI RIPETIBILITÀ E DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	41
5.3 PROVE DI VALUTAZIONE DELL'INFLUENZA DELLE CONDIZIONI AMBIENTALI E DEI PARAMETRI OPERATIVI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	44
CONCLUSIONI	63
APPENDICE	65
NOMENCLATURA	73
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	75

Introduzione

Il plasma è uno stato della materia assimilabile a quello gassoso nel quale si ha la presenza di ioni ed elettroni allo stato libero, la cui somma delle cariche elettriche è zero. Identificato e descritto da Sir William Crookes per la prima volta nel 1879 come “materia radiante”, il nome “plasma” si deve a Irving Langmuir soltanto nel 1928. Nonostante la recentezza della sua scoperta e del suo studio approfondito, il plasma è lo stato della materia più diffuso nell’universo: si stima che più del 99% della materia visibile sia sotto forma di plasma. Inoltre, benché nella vita quotidiana non si abbia direttamente a che fare con il plasma (al contrario degli altri tre stati d’aggregazione), in numerosi fenomeni terrestri più o meno naturali risulta coinvolto questo stato della materia. Oltre gli 80 km di quota, per esempio, l’effetto ionizzante della radiazione solare e dei raggi cosmici è tale da generare un plasma, denominato convenzionalmente ionosfera, di importanza fondamentale per le trasmissioni radio. Le stesse scariche elettriche dei fulmini comportano un riscaldamento dell’aria prossimo ai 30000 K, con conseguente formazione di una colonna di plasma, che a sua volta espandendosi produce il caratteristico tuono. Anche i meteoriti all’impatto con l’atmosfera e le navi spaziali durante le manovre di rientro determinano la formazione di plasma, poiché comprimono enormemente i gas che si trovano davanti al loro cammino innalzandone la temperatura oltre i 2700 °C.

Al di là dell’ovvia distinzione tra plasma di origine naturale e artificiale (quest’ultimo, come si vedrà, di notevole interesse tecnico-scientifico), un’ulteriore classificazione è possibile basandosi sulla temperatura. Si ha pertanto un plasma cosiddetto caldo (“*thermal*” o in equilibrio [termico]), oppure un plasma freddo (“*non thermal*” o in non equilibrio [termico]). Nel primo caso l’elevata temperatura porta il grado di ionizzazione a valori prossimi al 100%, ottenendo così un gas ricco di cariche separate ad elevata energia cinetica (distribuita uniformemente tra le specie in gioco), nell’altro invece la ionizzazione non è spinta, restando a valori bassi compresi tra lo 0,001% ed il 10%, e solo gli elettroni liberi possiedono un’elevata temperatura, mentre le altre particelle possiedono un’energia cinetica minore e, conseguentemente, una temperatura più bassa.

Molteplici sono le tecniche artificiali di produzione del plasma, che si distinguono in base a:

- l’energia impiegata per provocare e mantenere la ionizzazione, che può essere meccanica, termica, chimica, da radiazione elettromagnetica o elettrica;
- la pressione a cui avviene la generazione del plasma, da atmosferica a (quasi) nulla;
- il grado di ionizzazione ottenibile: (quasi) completo, parziale o molto basso;
- la temperatura dei costituenti del plasma, che porta alla distinzione caldo-freddo;
- l’eventuale magnetizzazione delle particelle all’interno del plasma;

- la configurazione elettroica utilizzata;
- e ovviamente gli impieghi finali, volti a modificare le caratteristiche della superficie di un oggetto, quali l'ablazione, l'attivazione, il *crosslinking* e la deposizione per la creazione di rivestimenti.

Poiché i campi d'applicazione sono i più disparati non ha senso chiedersi quale sia la tecnica migliore in assoluto, mentre è possibile designare per ognuna punti di forza e debolezza. Ad esempio tutte le tecniche che richiedono il vuoto o basse pressioni (ad esempio, *vacuum plasma spraying* (VPS) e *plasma-enhanced chemical vapor deposition* (PECVD)), risultano costose per via delle indispensabili pompe. Inoltre, le eventuali linee di lavorazione che integrano un simile trattamento diventano necessariamente discontinue, con un considerevole aumento dei costi e dei tempi di produzione. Le tecniche di generazione di plasma caldo (arco elettrico) invece comportano il raggiungimento di temperature oltre i 10000 K ed un notevole assorbimento di potenza elettrica. I substrati termicamente delicati, quali i polimeri, non possono evidentemente essere trattati con queste tecniche, mentre quelli metallici richiedono particolare attenzione: se posti a distanza troppo ravvicinata all'ugello del jet, infatti, si comportano da elettrodi neutri sviluppando un arco elettrico capace di danneggiare sia il substrato che l'apparato generante del plasma.

Per quanto appena visto quindi un processo appetibile per le industrie, ovvero economico e facilmente integrabile in una linea di produzione, dovrebbe lavorare a pressione atmosferica e a temperatura vicina a quella ambiente, richiedendo una modesta potenza elettrica. Tecniche simili esistono e sono collettivamente identificate con l'acronimo di *partial discharges* (PD) - scariche parziali.

L'utilizzo di un plasma a pressione atmosferica quindi sembra non solo l'alternativa più vantaggiosa allo stato attuale delle cose, ma anche quella dallo sviluppo futuro più promettente, in particolare per l'economicità, l'ecocompatibilità e l'integrabilità in una linea di produzione industriale. Le dimensioni e le potenze in gioco possono essere scalate con grandissima flessibilità: si passa dai *plasma needle* che operano su scala millimetrica in odontoiatria con una potenza di meno di 150 mW ai jet ad alta potenza capaci di erogare 50 kW ed oltre.

Nel corso del lavoro qui descritto è stato impiegato un apparato APPJ per produrre dei rivestimenti superficiali *silica-like* su dell'acciaio inox AISI 316L. L'obiettivo finale è quello di incrementarne le proprietà di biocompatibilità e di resistenza alla corrosione in un ambiente chimicamente aggressivo quale l'interno del corpo umano, così da poter sostituire, quando possibile, le leghe cobalto-cromo. Per arrivare a ciò però è innanzitutto fondamentale stabilire quale sia lo spessore massimo producibile con un simile trattamento su tale tipologia di substrato. Infatti superato uno spessore limite il rivestimento perde le sue caratteristiche di compattezza, per diventare polveroso e sfaldabile in superficie, passando visivamente da quasi trasparente a traslucido prima e opaco poi.

L'apparato descritto in dotazione al CIVEN presenta inoltre un'instabilità intrinseca e irrimediabile durante la fase di scarica elettrica, una sorta di oscillazione con periodicità di ca. 1 secondo. Se ne vuole valutare quindi l'impatto sulle prestazioni e sui risultati finali tramite delle prove di ripetibilità che mirino a stabilire quanto differiscano, a parità di parametri operativi, in termini di spessore e morfologia superficiale, i rivestimenti prodotti.

Ricapitolando, si condurranno delle prove di ripetibilità e delle prove di caratterizzazione dei depositi in termini di spessore, rugosità e composizione chimica al variare delle condizioni ambientali e dei parametri operativi.

Nel Capitolo 1 verranno esposti i materiali impiegati per questo lavoro di tesi e nel Capitolo 2 sarà data una descrizione dell'apparato APPJ utilizzato. I Capitoli 3 e 4 saranno dedicati rispettivamente alle analisi di profilometria e spettroscopia FTIR-ATR, descrivendo in ciascuno di essi i metodi di misura adottati e le procedure di calcolo applicate per trattare i dati raccolti. Il Capitolo 5 infine raccoglierà e contestualizzerà i risultati ottenuti attraverso le analisi descritte nei capitoli precedenti.

Stato dell'arte

In un lavoro di Gandhiraman *et al.* l'uso combinato di HMDSO e titanio con la tecnica PECVD ha permesso la creazione di rivestimenti idrofilici dotati di stabilità chimico-fisica in ambiente biologico e, tramite il *layering*, buona adesione al substrato.

Tramite tecniche sol-gel invece Hosseinalipour *et al.* hanno ottenuto, partendo da TEOS e TMSM, un rivestimento idrofilico, atossico, altamente aderente al substrato e privo di difetti di copertura.

La combinazione di queste ultime caratteristiche può risolvere i problemi di biocompatibilità dell'acciaio inox: all'interno di un organismo vivente infatti superfici in AISI 316L danno problemi di corrosione localizzata, data l'assenza di O₂ e la presenza di ioni Cl⁻, con conseguente rilascio di cationi Fe (come descritto da Placko *et al.*) che conducono alla successiva formazione di tessuti fibrosi e necrosi delle cellule circostanti.

L'applicazione di un rivestimento elettrochimicamente inerte con le proprietà viste precedentemente quindi consentirebbe di sostituire le leghe più diffuse al giorno d'oggi per gli impieghi biomedici, quali le cobalto-cromo (che sono ipoallergeniche, non rilasciano nichel e non danno problemi di corrosione), con leghe più economiche come appunto l'acciaio inox.

Attualmente la tecnologia APPJ permette la creazione, in condizioni di temperatura ambiente, di rivestimenti *silica-like* su materiali quali l'acciaio inox. Sarghini *et al.* hanno investigato questa tecnica per conferire proprietà antibatteriche a superfici in acciaio inox producendo, a partire dall'ODAMO come precursore, *film* dalla bassa rugosità superficiale e funzionalizzati con gruppi ammonio, fattori che rispettivamente impediscono l'adesione e riducono la carica batterica.

La pulizia del substrato d'acciaio, le condizioni ambientali e la natura del plasma possono influenzare le caratteristiche dei depositi prodotti tramite tecnologia APPJ. Tali caratteristiche, come lo spessore, la finitura superficiale intesa come rugosità e la composizione chimica, saranno l'oggetto di studio di questo lavoro di tesi, nell'ottica di una loro futura ottimizzazione finalizzata al poter applicare con successo questo trattamento nel campo biomedicale.

Capitolo 1

Materiali impiegati

In questo capitolo sono esposti i materiali impiegati ed in particolare i trattamenti necessari all'acciaio inossidabile prima della deposizione con plasma atmosferico e le principali caratteristiche chimico fisiche del tetraetossisilano (TEOS), precursore utilizzato per ottenere il deposito *silica-like*.

1.1 L'acciaio inossidabile

L'acciaio utilizzato nel corso di questa ricerca è stato fornito dalla sede vicentina delle Acciaierie Valbruna S.p.A.. Si tratta di un acciaio inossidabile austenitico AISI 316L (APML/DE secondo la denominazione aziendale interna) la cui analisi di colata riporta i seguenti valori di composizione percentuale.

Tabella 1.1. Risultato dell'analisi di colata dell'acciaio impiegato

Elemento	x [%]
Al	0.005
C	0.019
Co	0.11
Cr	17.08
Cu	0.46
Mn	1.49
Mo	2.00
N	0.0800
Ni	10.12
P	0.031
S	0.025
Si	0.47
Sn	0.010
Fe	68.1000 [bil ¹]

Da una sbarra spessa 10 ± 1 mm e larga 59 ± 1 mm ottenuta per laminazione a caldo si sono ricavati 10 campioni lunghi 100 ± 1 mm (d'ora in poi designati con l'aggettivo "grandi") ed altri 26 lunghi 50 ± 1 mm ("piccoli"). Un altro pezzo lungo circa un metro e mezzo è stato

¹ a bilanciamento, ovvero calcolato effettuando la sottrazione dalla composizione totale di tutte le altre percentuali.

tenuto intero in caso di necessità future. I campioni “grandi” saranno usati per condurre le prove di ripetibilità, mentre i campioni “piccoli” saranno impiegati per delle prove di caratterizzazione dei depositi in termini di spessore, rugosità e composizione chimica al variare delle condizioni ambientali e dei parametri operativi.

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad una procedura preparativa di pulizia e lucidatura.

1.1.1 Ricerca della procedura preparativa

Per la procedura di pulizia si è fatto ricorso inizialmente ad una ricerca in letteratura, focalizzando l'attenzione sui lavori a carattere biomedico e quelli incentrati sulle tecniche sol-gel. Le varie procedure risultano composte dalla successione delle seguenti fasi:

- *lappatura*, in cui il numero e la grana delle carte varia tra i gruppi di lavoro;
- *lucidatura*, non unicamente definita;
- *pulizia* con liquidi detergenti, quali acidi, basi, alcoli oppure acqua e sapone;
- *asciugatura* con un getto d'aria.

Per la composizione di una procedura proprietaria si è quindi pensato di prendere, per ciascuna fase, quella che sembrava garantire al termine la migliore finitura superficiale in termini di pulizia e rugosità.

A seguito di alcune prove effettuate, volte soprattutto a ridurre la formazione di aloni, la procedura migliore è risultata la seguente:

- *lappatura* inizialmente con lapidello e quindi con carte in SiC da 500, 800 e 1200 grit;
- *lucidatura* con sospensione diamantata a 6 ed 1 μm ;
- *pulizia* in bagno ultrasonico di isopropanolo per 5 minuti, seguito da tre frizioni con sapone liquido e risciacqui in acqua corrente ed un risciacquo finale con etanolo;
- *asciugatura* con un getto d'aria compressa.

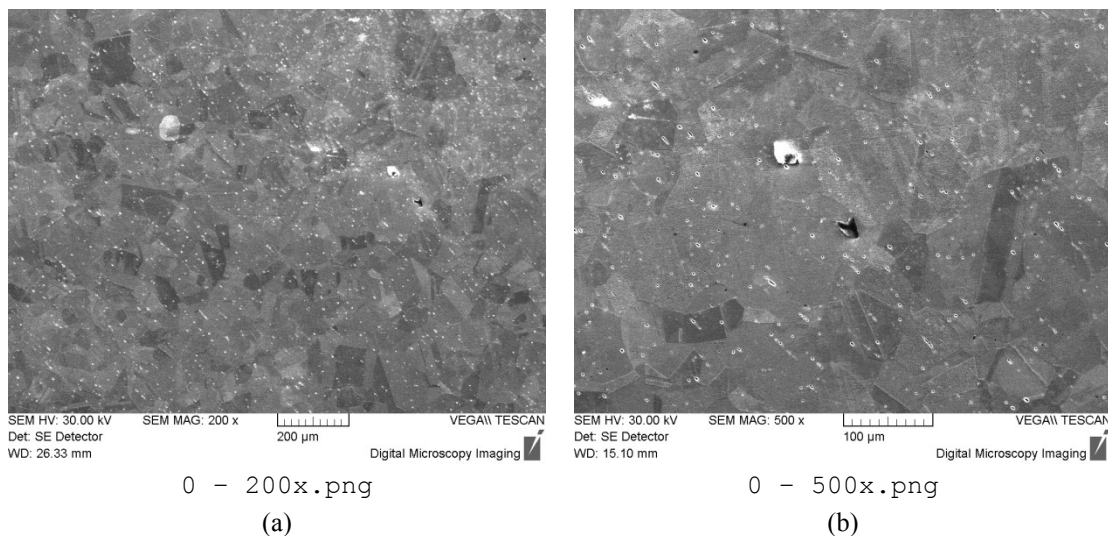


Figura 1.1. Superficie dell'acciaio a seguito di lucidatura, pulizia e attacco elettrochimico, a 200 ingrandimenti (a) e a 500 ingrandimenti (b)

Si riportano immagini (Figura 1.1) raccolte al SEM della superficie così lavorata, a seguito di un attacco elettrochimico con acido ossalico al 10% ad una tensione applicata di 6 V per una decina di secondi.

Sono evidenti i fenomeni di *twin* e *slip* a seguito della lavorazione a caldo.

1.2 L'ortosilicato tetraetile (TEOS)

Il precursore impiegato per il rivestimento *silica-like* è l'ortosilicato tetraetile (TEOS). Si tratta (come visibile dalla Figura 1.2) di un organosilicato di formula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ dalla struttura tridimensionale tetraedrica, dove ogni vertice è occupato da un gruppo etilico, legato allo ione ortosilicato SiO_4^{4-} centrale.

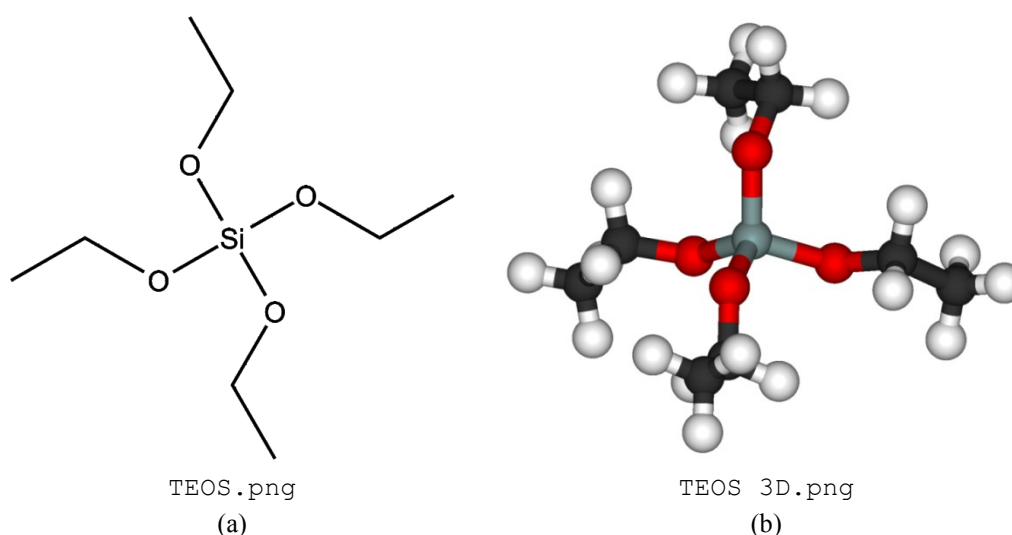


Figura 1.2. Formula di struttura del TEOS (a) e sua rappresentazione tridimensionale (b), con in grigio l'atomo di Si, in rosso quelli di O, in nero quelli di C e in bianco quelli di H

Tabella 1.2. Principali proprietà del TEOS

Nome IUPAC	Tetraetossilano
Nomi alternativi	Tetraetil ortosilicato, acido silicico, estere tetraetile, etossido di silicio, TEOS
Numero CAS	78-10-4
Massa molecolare [u]	208.33
Densità [g/cm³]	0.94
Temperatura di fusione [°C]	-77
Punto di infiammabilità [°C]	45
Temperatura di ebollizione [°C]	166-169

Il TEOS a temperatura ambiente è un liquido (Tabella 1.2) incolore e dalla bassa tensione superficiale. Si tratta di un composto tossico: le avvertenze GHS² riportano il rischio di

² Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals, sistema internazionale di classificazione dei pericoli per la salute e l'ambiente di un prodotto chimico.

irritazione della pelle e degli occhi per contatto, e delle vie respiratorie per inalazione dei vapori. È anche moderatamente infiammabile, dovuto al *flash point* a 41 °C.

Capitolo 2

Atmospheric-pressure plasma jet

In questo capitolo si vuole fornire una descrizione dell'apparato e del metodo impiegato per la deposizione, in particolare dei parametri operativi.

2.1 Struttura e principio di funzionamento

Lo strumento utilizzato per la deposizione in questo lavoro di tesi è costituito essenzialmente da due componenti: un *generatore* di tensione in radiofrequenza ed un *jet* dove avviene la generazione del plasma.

L'uscita del generatore è nel *range* di alcuni kV, alla una frequenza di 40 kHz ed una potenza massima di 250 W, per cui si definisce questo apparato un APPJ a *bassa potenza*.

Questo jet ha un sistema per condurre la deposizione mediante aerosol o precursori gassosi. Utilizza due linee di gas: quella per il gas ionizzante (aria o azoto) e quella per il gas di trasporto del precursore (aria o azoto). Il gas ionizzante passa attraverso la zona dove si genera il plasma, permettendo così la formazione di radicali. Il gas di trasporto trasporta il precursore fino alla zona successiva a quello del plasma. La frammentazione del precursore avviene fuori dalla zona di plasma, e poi avviene la deposizione sul substrato.

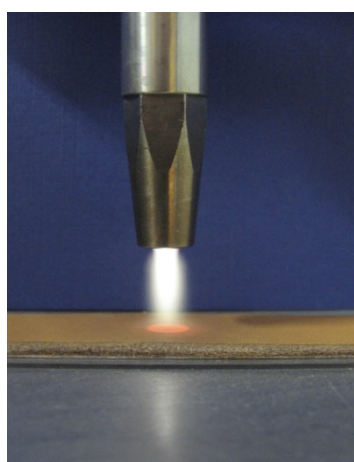
I parametri geometrici del sistema sono la velocità del jet in movimento (da 1 a 100 m/min) e la distanza tra l'ugello ed il campione. Inoltre l'ugello presenta quattro posizioni d'ingresso per il precursore (Figura 2.1b): la posizione #1 è la più lontana dalla zona di plasma e la più vicina al campione, mentre la posizione #4 è la più vicina alla zona di plasma e la più lontana dal campione. La possibilità d'ingresso del precursore nel plasma ad altezze diverse amplia il numero di precursori utilizzabili e anche la casistica di composizione chimica ottenibile del deposito, perché a seconda che ci si trovi in una zona più vicina a quella di formazione del plasma (zona più calda) o più lontana (zona più fredda) la molecola del precursore può rispettivamente frammentarsi di più, generando più facilmente polvere, o conservare maggiormente le proprie caratteristiche chimiche.

I monomeri del precursore possono essere introdotti in due modi: volatilizzandoli con un evaporatore oppure per mezzo di un sistema di aerosol. L'aerosol permette di aumentare le capacità di rivestimento poiché con questa tecnica diventa possibile l'impiego di sostanze chimiche viscosi che condensano subito dopo l'evaporazione.

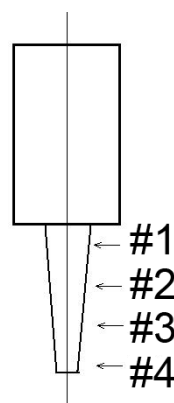
Se il precursore è volatilizzabile è possibile controllare il flusso di massa in un intervallo che va da 5 g/h fino a 100 g/h, ed il flusso del gas di trasporto tra i 5 l/min e gli 8 l/min. L'aerosol invece è generato in aria o azoto ed ha un flusso di $3.0 \div 3.5$ slpm contenente 6 g/h di liquido precursore. Il flusso del gas ionizzante infine può variare nel *range* operativo tra 21 e 43 l/min. In Tabella 2.1 sono riportate alcune specifiche tecniche del sistema APPJ a bassa potenza impiegato nel corso di questo lavoro.

Tabella 2.1. Specifiche tecniche dell'apparato APPJ utilizzato

Potenza	250 W massimi
Distanza ugello-campione	$2 \div 10$ mm
Superficie di scansione	200 mm \times 100 mm
Gas ionizzante	aria, azoto ($21 \div 34$ l/min)
Gas vettore	aria, azoto (8 l/min massimi)
Flusso di precursore sotto forma di vapore	100 g/h massimi
Flusso di precursore sotto forma di aerosol	6 g/h massimi



Ugello APPJ.png



Schema ugello APPJ.png

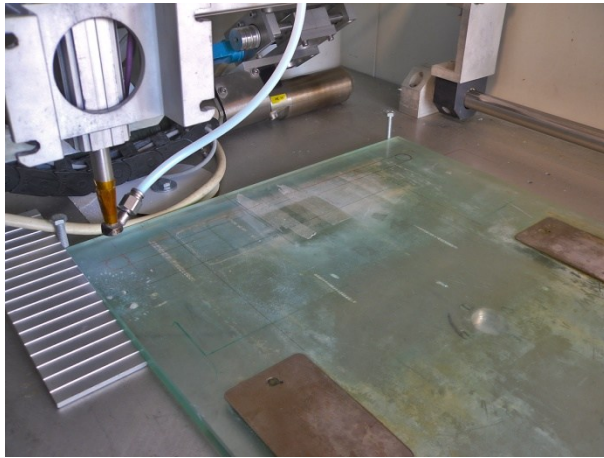
Figura 2.1. Ugello del plasma jet. In (a) si vede l'ugello mentre è in corso un trattamento superficiale, in (b) sono schematizzati i 4 possibili punti di ingresso della linea che porta il precursore

Il sistema descritto è dotato di movimentazione lungo gli assi x e y. Per la regolazione in altezza si opera manualmente, ricorrendo all'utilizzo di un cuneo scalettato.

2.3 Posizionamento dei campioni sul piano di lavoro

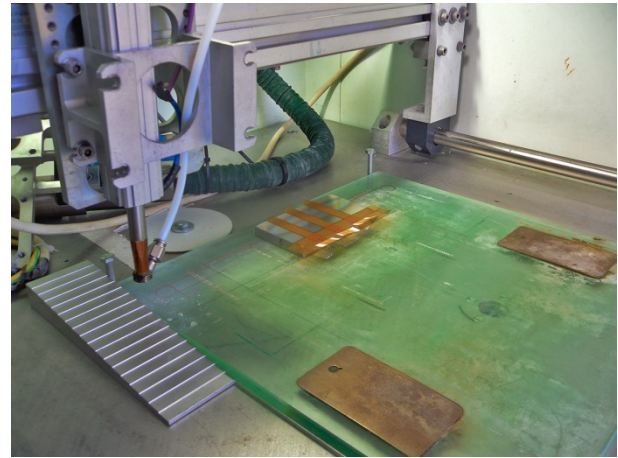
Per le prove di ripetibilità risulta indispensabile che i vari campioni assumano sempre la stessa posizione rispetto all'ugello dell'APPJ. Per fare ciò si è tracciato un sistema di riferimento su una lastra di vetro abitualmente usata come piano d'appoggio dei campioni da trattare. A sua volta questa lastra di vetro viene posizionata sempre nello stesso modo sul pianale di lavoro sfruttando delle viti come punti di riferimento e d'appoggio.

Il risultato finale è visibile in Figura 2.2.



Posizionamento piatto di vetro.png

(a)



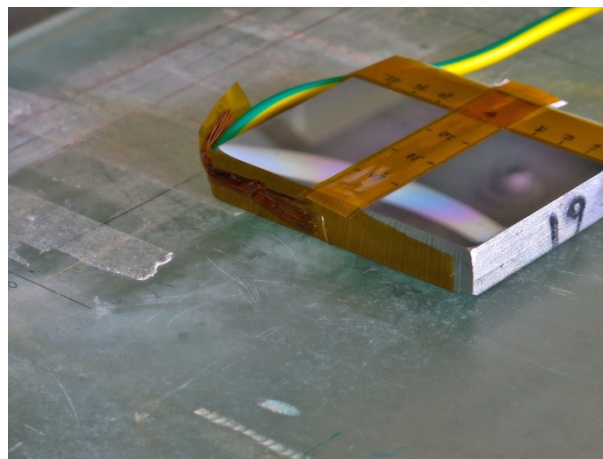
Posizionamento piatto di vetro & campione grande, campo lungo.png

(b)

Figura 2.2. Il piatto di vetro usato come piano d'appoggio dei campioni. In (a) si vede il sistema di riferimento tracciato con il pennarello nero e le viti che, insieme al cuneo scalettato visibile sulla sinistra, aiutano nel posizionamento corretto. In (b) si vede il posizionamento finale di un campione

2.4 Realizzazione della messa a terra

Siccome si vuole studiare anche l'influenza della messa a terra dei campioni, si è realizzata una spina particolare in cui solo il contatto centrale è collegato elettricamente.



Messa a massa.png

Figura 2.3. Fissaggio ad un campione "piccolo" del cavo impiegato per realizzare la messa a terra

Questa viene inserita normalmente in una presa dell'impianto elettrico, mentre l'estremità scoperta viene fissata al campione con un pezzo di nastro in Kapton[®] (Figura 2.3)

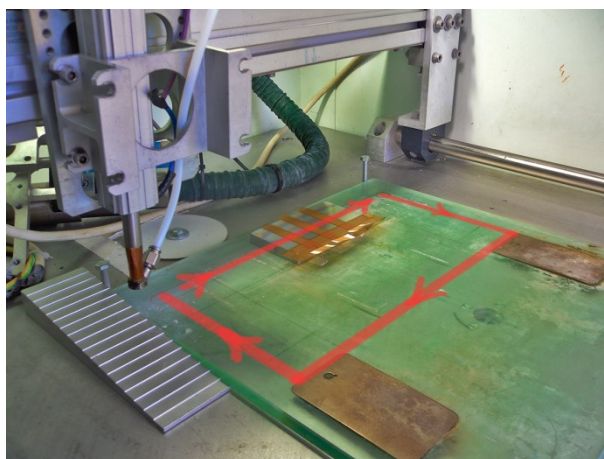
2.5 Parametri operativi

Per tutte le prove si è scelto di operare mantenendo costanti i parametri operativi esposti in Tabella 2.2.

Tabella 2.2. *Lista dei parametri operativi che sono stati mantenuti costanti per tutte le prove effettuate nel corso di questo lavoro di tesi*

	Nome	Portata
Gas ionizzante	N ₂	20 ± 0.1 l/min
Gas vettore	N ₂	5 ± 0.1 l/min
Precursore	TEOS	5 ± 1 g/h

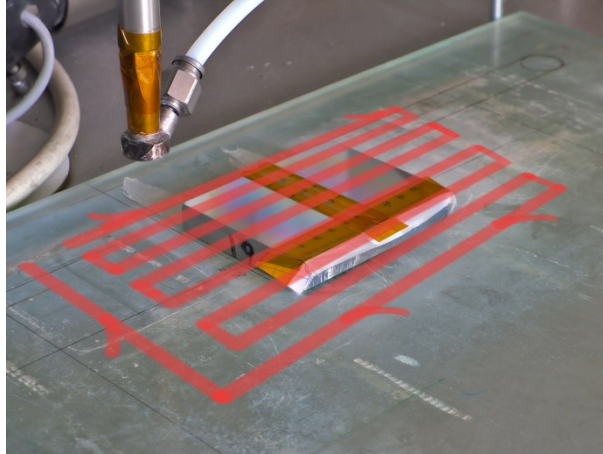
Nelle prove di ripetibilità si è deciso che il jet dovesse passare esclusivamente sulla stessa linea, nella zona centrale del campione, in un unico verso (Figura 2.4)



Movimentazione campione grande.png

Figura 2.4. *Rappresentazione del movimento effettuato dal jet durante le prove di ripetibilità (in rosso la traiettoria, in scala)*

Nel caso invece delle prove in cui si vuole osservare l'influenza delle condizioni ambientali e dei parametri operativi la scansione avviene con un passo di 3 mm (Figura 2.5).



Movimentazione campione piccolo.png

Figura 2.5. *Rappresentazione del movimento effettuato dal jet durante le prove svolte per valutare l'influenza delle condizioni ambientali e dei parametri operativi (in rosso la traiettoria)*

In entrambi i casi la velocità di scansione è stata impostata ad 1 m/min.

Infine, immediatamente prima di ogni deposizione l'apparato ha seguito una fase di stabilizzazione di 5 minuti, in cui veniva tenuto acceso in posizione fissa.

Capitolo 3

Profilometria

Per caratterizzare il trattamento superficiale in termini di spessori ottenuti e rugosità si ricorre alla profilometria. Vengono elaborati dei metodi originali di calcolo per trattare i dati raccolti dallo strumento.

3.1 Breve introduzione all'analisi

L'analisi di profilometria consiste nel ricavare una mappa del profilo superficiale di un campione, lungo una o due dimensioni. Lo strumento impiegato per ciò è il profilometro, che può essere di due tipi: a contatto oppure ottico (ovvero non a contatto). In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un profilometro a contatto, in cui uno stilo viene fatto scorrere sulla superficie da caratterizzare e vengono rilevate direttamente le asperità microscopiche.

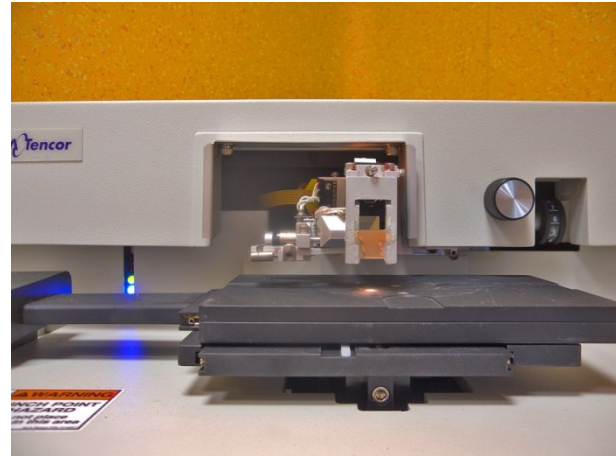
3.2 Descrizione ed uso dello strumento

Il profilometro impiegato per tutto il tirocinio è un KLA-Tencor Alpha-Step IQ[®]. La Figura 3.1 mostra come è strutturato: un'ampia struttura di base accoglie un pianale nero (su cui è imperniato a sua volta un disco rotante rimovibile) che si può spostare con precisione grazie alle due manopole micrometriche visibili in basso a sinistra. Il terzo grado di libertà, rappresentato dal movimento in verticale, non è modificabile a piacimento. Sopra questo pianale giace, in posizione fissa, il fulcro di tutto lo strumento, ovvero lo stilo (Figura 3.2). Come si può vedere dalle immagini, tutta la struttura prossima allo stilo è estremamente delicata, ed è per questo che la configurazione standard prevede che sia sempre coperta da uno *chassis*. A loro volta stilo e pianale sono protetti da uno spesso coperchio di plastica trasparente, che ripara da eventuali colpi d'aria che possono falsare le misure.



Profilometro scarico.png

(a)

Profilometro, dettaglio, stilo
ritratto.png

(b)

Figura 3.1. Una vista di lato (a) del profilometro impiegato in dotazione al CIVEN, e una in dettaglio (b), in cui è visibile il sistema di rilevamento dopo aver rimosso il frontale protettivo in plastica e la copertura in metallo del blocco contenente tutta la meccanica di precisione. La punta dello stilo, in posizione base, è appena visibile sotto la superficie dorata al centro, sulla destra, dell'immagine

La foto in dettaglio di Figura 3.1 mostra come allo stilo sia collegato un sistema di molle e bilancieri, a loro volta collegati ad un circuito elettrico. Un trasduttore quindi converte in segnale elettrico una forza meccanica nascente all'interno del meccanismo e che è funzione di quanto lo stilo si alza o abbassa a causa delle asperità della superficie che esamina. Integrata in questo blocco è presente anche una microcamera, puntata sull'estremità dello stilo per osservare chiaramente i punti di contatto col campione.

Il dettaglio mostra poi altre due viti di precisione, di cui una tarata: questa è deputata all'allineamento in bolla del pianale.

Segue tutta la parte posteriore, contenente l'elettronica di controllo dei LED di stato (le luci verde e blu) e di elaborazione del segnale ottenuto, che viene internamente digitalizzato e quindi inviato tramite cavo USB al computer immediatamente vicino. Su quest'ultimo sono visualizzati ed elaborati in tempo reale, tramite il software fornito dalla casa produttrice, l'immagine della microcamera ed i dati rilevati. Sempre dal computer vengono impostati tutti i parametri di misura necessari:

- *lunghezza* della corsa dello stilo, in μm ;
- *velocità* di scorrimento dello stilo, in $\mu\text{m/s}$;
- *frequenza* di campionamento, in Hz;
- *distanza* di campionamento, in μm ;
- *forza* di contatto, in mg;
- *raggio* della punta dello stilo, in μm ;
- *direzione* di scorrimento, ovvero verso destra oppure sinistra.

Una volta portato il campione alla posizione desiderata tramite le manopole di precisione ed impostati i parametri di cui sopra tutta la misura è automatizzata.

3.3 Sviluppo di codici in *Mathematica*[®]

Poiché il software descritto non risulta abbastanza flessibile per gli scopi di questo lavoro si è deciso di effettuare solamente la raccolta dei dati *raw* al computer del profilometro, per poi eseguire l'elaborazione degli stessi a parte tramite un programma di calcolo numerico. Lavorando *off-line* si ottengono generalmente due vantaggi: si ha un *controllo* assoluto di come i dati vengono manipolati matematicamente, poiché si scrivono personalmente gli *script* del programma di calcolo, e si ha a disposizione una *velocità* di elaborazione generalmente maggiore, data la possibilità di lanciare esecuzioni *batch* su computer più performanti di quelli connessi agli strumenti di misura.

Il primo passo è stato quindi quello di individuare le funzioni del programma di gestione del profilometro che andavano ricreate tramite il programma di calcolo scelto, Wolfram Mathematica[®]. Si tratta del *raddrizzamento dei profili* e del *calcolo della rugosità media R_a* , previa *importazione dei dati*.

3.3.1 Importazione dei dati

Il programma del profilometro è in grado di salvare direttamente in un file di testo un *array* a due colonne (distanza percorsa dallo stilo e altezza misurata), separandole con un carattere di tabulazione ed utilizzando come separatore decimale il punto. È necessario, che i valori di corsa siano equidistanti, ma ciò non è verificato nei dati provenienti dallo strumento. Si veda a tal proposito come appare una colonna dei valori di corsa:

```
0.000000
0.000500
0.001001
0.001501
0.002001
0.002501
0.003002
0.003502
0.004002
0.004503
...
5.002952
```

Risulta, rispetto ai valori teorici di corsa calcolati, uno scarto di

$$\frac{5.002952 - 5.000000}{10001} \approx 2.952 \times 10^{-7} \quad (3.1)$$

mm (meno di 3 nm), che poi per via della precisione macchina della ALU integrata nello strumento e della periodicità del numero risulta manifestarsi irregolarmente ogni 3-4 valori di corsa.

Si è quindi deciso di costruire a posteriori tale colonna ed importare dal file di testo solo i valori di altezza registrati dello stilo, esprimendo tutto in nanometri per una maggiore consistenza con le unità di misura che si useranno in seguito. In codice questo si ottiene scrivendo (ponendo d'ora in poi `$w` al posto di stringhe di testo e `$d` al posto di valori numerici)

```
tipo = "$w";
misura = "$w";
...
profilogrezzo = Take[Transpose[Import[NotebookDirectory[] <> tipo <> "
prima\\" <> misura <> ".txt", "Data"]]*1000000][[-1]];
...
lunghezza = $d(*nm*);
velocità = $d(*nm/s*);
frequenza = $d(*Hz*);
passo = velocità/frequenza;
passi = lunghezza/passi;
corsa = Table[i*passo, {i, 0, passi}];
```

3.3.2 Raddrizzamento dei profili

Il raddrizzamento viene eseguito selezionando la parte di profilo che si ritiene più significativa. Il programma quindi calcola la retta che meglio approssima l'andamento del tratto selezionato tramite regressione lineare secondo il metodo dei minimi quadrati, assumendo i relativi valori della prima colonna dell'*array* come variabili indipendenti e quelli della seconda colonna come regressori. Infine, ad ogni punto di corsa viene fatta corrispondere la differenza algebrica tra altezza misurata e ordinata della retta interpolante in tale punto. Si noti come il raddrizzamento così eseguito non implichi una rotazione del profilo. Il codice utilizzato per eseguire quest'operazione è il seguente:

```
inizio = $d*10^6(*nm*);
fine = $d*10^6(*nm*);
...
modelloretta = m*x + q;
...
parametri = FindFit[Transpose[Take[{corsa, profilogrezzo}, All,
{inizio/passi + 1, fine/passi + 1}]], modelloretta, {m, q}, x];
```

```
retta = Function[{x}, Evaluate[modelloretta /. parametri]];
profilo = profilogrezzo - Map[retta, corsa];
```

3.3.3 Calcolo della rugosità media R_a

Come da documentazione, lo standard DIN EN ISO 4288:1998 prevede che la rugosità media R_a (che è una lunghezza) di un profilo superficiale si calcoli come

$$\frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (3.2)$$

dove n è il numero di campioni preso in considerazione ed y_i è la distanza verticale del campione i -esimo da una linea detta *profilo medio*. Per il calcolo di quest'ultimo è necessario prima effettuare un raddrizzamento del profilo originale prendendo come riferimento tutti i suoi punti, quindi applicare un *filtro gaussiano*. Senza scendere troppo nel dettaglio, il tutto consiste nel calcolare una media aritmetica ponderata mobile w_i del profilo con dei pesi s_k , la cui distribuzione ha la forma di un funzione di densità di probabilità gaussiana. In simboli

$$w_i = \sum_{k=-m}^m y_{i-k} s_k \quad (3.3)$$

$$s_k = \frac{\Delta x}{\alpha \lambda_c} \exp \left[-\pi \left(\frac{k \Delta x}{\alpha \lambda_c} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

$$\alpha \equiv \sqrt{\frac{\log 2}{\pi}} \approx 0.4697 \quad (3.5)$$

e dove λ_c è definita *lunghezza di cut-off*, ed in sostanza si tratta di un quinto dell'ampiezza dell'intervallo ln in cui si calcola la media, ed un sesto della corsa raccomandata lt . Δx corrisponde alla distanza tra i campioni e dev'essere costante per poter applicare le formule (ecco la spiegazione teorica al problema in §3.3.1) ed m corrisponde alla *metà meno uno* del numero di campioni presenti in una lunghezza λ_c oppure, più semplicemente, la *metà* degli *step* contenuti in λ_c . k è un indice. La disparità tra ln ed lt è dovuta al fatto che ogni punto fornito dal filtro gaussiano richiede $2m+1$ punti in ingresso, e quindi alla fine il profilo medio risultante risulta più corto di $2m\Delta x$, ovvero λ_c .

Lo standard definisce il valore di Δx e λ_c da utilizzare in base al valore di R_a della superficie, in una sorta di meccanismo iterativo. Per avere un valore significativo inoltre, viene raccomandato di utilizzare un valore di R_a frutto di una media aritmetica di alcuni valori di rugosità calcolati su altrettante lunghezze ln .

La prima implementazione tramite ciclo `for` si è rivelata estremamente poco performante. È stato quindi cambiato approccio, utilizzando il concetto di *convoluzione discreta*. Si sono quindi sfruttate le relative funzioni integrate in Mathematica[®] per scrivere il seguente codice

```

λ = $d(*nm*);
k = Round[λ/passo, 2];
α = N[Sqrt[Log[2]/π]];
...
kernel = Table[Exp[-π((n*passo)/(α*λ))^2]/(α*λ), {n, -k/2, k/2}];
peso = Total[kernel];
...
profilomedio = ListConvolve[kernel, profilo]/peso;
...
materiale = Take[profilo, {k/2 + 1, passi - k/2 + 1}] - profilomedio;
materialetest = Take[materiale, Floor[Dimensions[materiale][[1]], 5*k]];
Ra = 1/Dimensions[materialetest][[1]]*Total[Abs[materialetest]];

```

che su un processore AMD Athlon™ 64 3500+ si è dimostrato oltre 200 volte più veloce dell'equivalente ciclo `for`. Viene imposto l'uso numerico e non simbolico di α per velocizzare i calcoli e poi, anziché calcolare alcuni R_a su diverse corse lunghe ln e quindi effettuare la loro media, si esegue direttamente il calcolo di R_a su una corsa lunga un multiplo intero di ln (si può dimostrare che la cosa è matematicamente equivalente).

Per aumentare la portabilità del codice non si impone la parallelizzazione della funzione `ListConvolve` durante l'esecuzione su processori a più *core*, né è stato necessario compilare la funzione poiché essendo integrata nel *kernel* è già ottimizzata.

3.3.3.1 Parametri per la misura della rugosità R_a dell'acciaio

Come già accennato, lo standard definisce il valore dei parametri del filtro gaussiano impiegato per ricavare il profilo medio di una superficie. Da un'indagine eseguita su un campione “grande” (vedi §1.1) è emerso che i valori da utilizzare sono

- 0.08 mm (80000 nm) per λ_c ;
- 0.5 μ m (500 nm) per Δx .

Da questi, per le relazioni viste precedentemente, consegue che

- m vale 80;
- ln vale 0.4 mm (400000 nm);
- lt vale 0.48 mm (480000 nm).

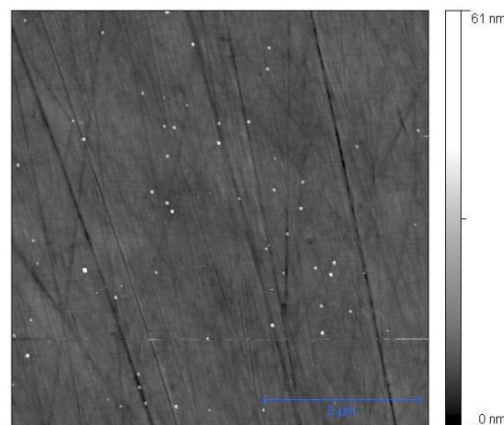
Poiché Δx deriva dal rapporto tra velocità di scansione e frequenza di campionamento e dal momento che per non rovinare profilometro e rivestimento è bene scegliere velocità di scorrimento contenute, si è deciso di impostare

- 50 μ m/s (50000 nm/s) per la velocità di scansione;

- 100 Hz per la frequenza di campionamento;

il che implica, per una corsa di 5 mm, che il tempo di esecuzione di una misura ammonta a 100 s esatti e che si ottiene un *array* da 10001 righe.

A conferma della bontà dei parametri impiegati si riporta un'immagine raccolta al microscopio a forza atomica (AFM), un Veeco Dimension™ 3100, della superficie di un campione di acciaio inox non trattato. La successiva elaborazione della stessa ha restituito un valore di rugosità R_a comparabile con quello calcolato attraverso gli script in Mathematica®.



AFM.bmp

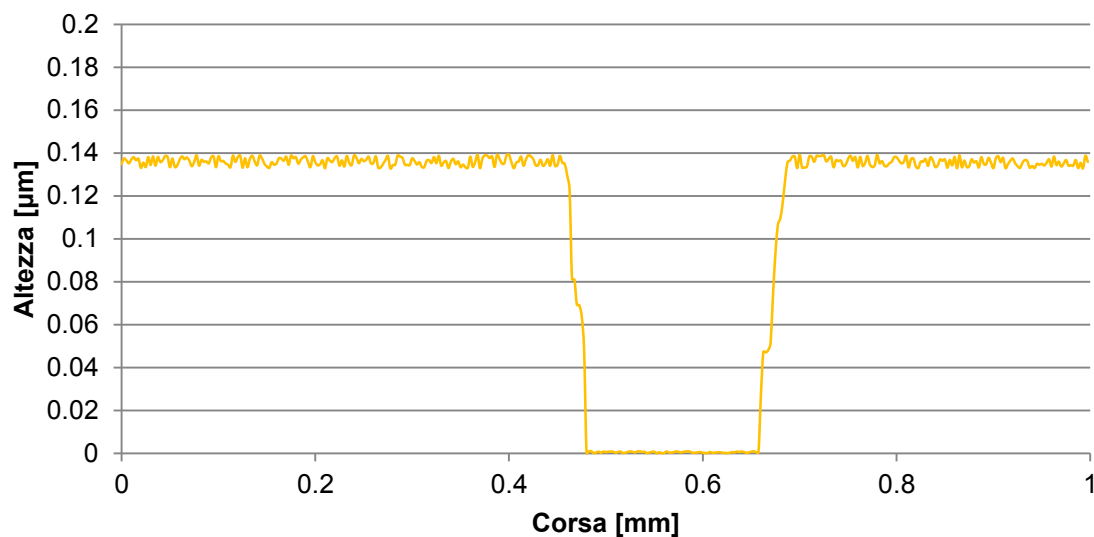
Figura 3.2. Immagine raccolta all'AFM della superficie dell'acciaio inox impiegato a seguito delle procedure preparative, prima del trattamento

3.3.4 Ulteriori caratteristiche implementate

Oltre alla parte puramente numerica gli script utilizzati implementano funzioni di output testuale e grafico interno al *notebook*. Le prime vengono eseguite tramite la funzione `Print`, le seconde tramite la funzione `ListLinePlot` e la direttiva `Show`. Segue infine l'esportazione di tutto il notebook in `.pdf` e dei valori numerici in fogli di calcolo `.xlsx` tramite la funzione `Export`.

3.4 Test run: problemi e soluzioni

Un sistema per misurare gli spessori ottenuti tramite il trattamento con plasma atmosferico prevede l'esecuzione di un'incisione sul rivestimento prodotto, da analizzare successivamente al profilometro (Figura 3.3).



Profilometria - Esempio su PLA.xlsx

Figura 3.3. Un esempio di profilo ricavato da un frammento di silicio rivestito con un trattamento APPJ e successivamente inciso con un bisturi. Lo spessore si misura come ampiezza del dislivello creato fra la sommità del deposito ed il silicio tal quale

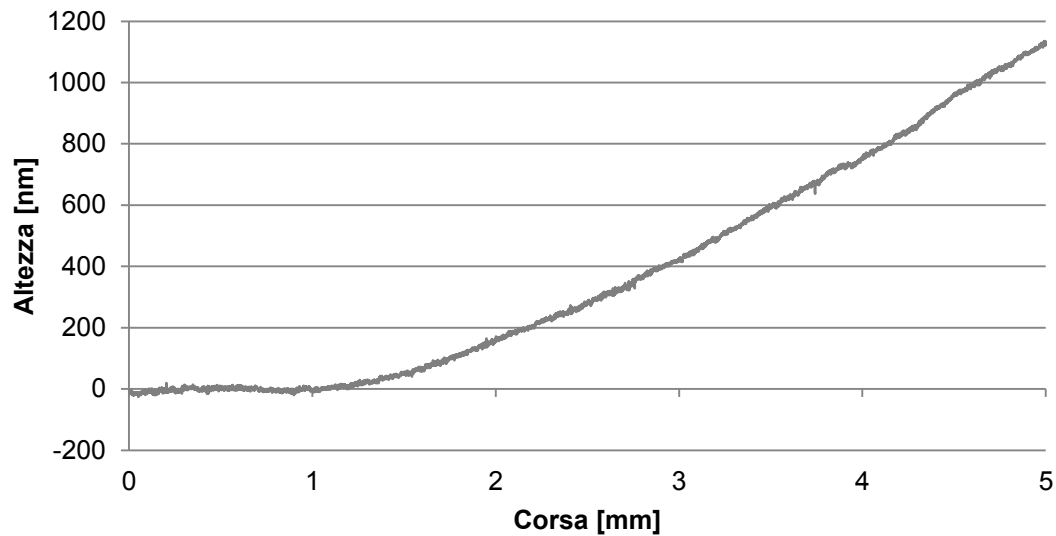
Questo metodo permette di operare *in situ* quando il materiale impiegato per effettuare l'incisione è più duro del rivestimento prodotto ma meno del substrato trattato.

In questo lavoro non è stato possibile applicare questa tecnica in quanto lo strumento per effettuare l'incisione, un acciaio inox martensitico, risulta più duro del acciaio inox austenitico utilizzato come substrato.

Non potendo rimuovere parte del rivestimento *dopo* la deposizione, l'idea è stata quindi di impedire al rivestimento di attecchire in un punto specifico tramite mascheratura, cioè coprendo il substrato con una striscia adesiva di Kapton[®], una poliimmide (4,4'-ossidifenilene-piomellitimide) resistente alle alte temperature. Rimossa tale copertura dopo il trattamento si sarebbe ottenuto l'effetto di un'incisione.

L'unico inconveniente sarebbe stato causato dal cosiddetto *effetto di bordo*. Infatti le deposizioni tramite APPJ sono estremamente sensibili ai dislivelli superficiali, anche se minimi come appunto lo spessore di un nastro adesivo, e ciò si traduce nella formazione di un *build-up* in prossimità del "difetto" del profilo. Tale inconveniente sarebbe stato peraltro di facile soluzione, considerando come punti utili per la misura dei punti non a ridosso del bordo del nastro ma più lontani, indicativamente 1.5-2 mm.

Una prima profilometria su uno dei campioni "grandi", eseguita per valutare la bontà della lucidatura e pulizia svolte, ha fornito il profilo di Figura 3.4.



4-1 - Profili.xlsx

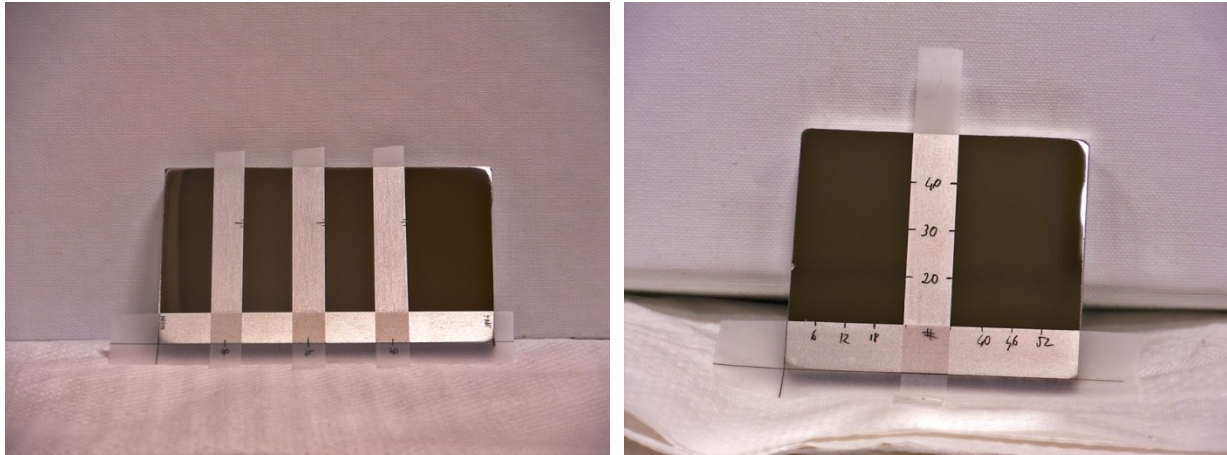
Figura 3.4. *Profilo dell'acciaio utilizzato come substrato così come proveniente dalla procedura di lucidatura e pulizia descritta in §2.4. La parte compresa tra 0.2 e 0.8 mm è stata utilizzata come riferimento per il raddrizzamento*

Si vede chiaramente come non ci sia assolutamente planarità della superficie, al contrario di quanto offre un foglio di silicio. E venendo a mancare questo presupposto, risulta impossibile applicare il metodo descritto precedentemente. Come mostra la Figura 3.3 infatti, se è possibile calcolare il dislivello tra substrato e deposito quando i rispettivi punti sono vicini (non più di 0.2 mm di distanza) commettendo un errore trascurabile, ciò non è assolutamente più vero quando le distanze aumentano.

L'unica soluzione è quindi quella di catturare un profilo completo del substrato prima del trattamento, e successivamente un profilo del deposito che però contenga anche una parte dove manca il trattamento e quindi il substrato sia scoperto. In questo modo si ha un profilo che contiene tutte le informazioni sull'andamento del substrato ed un altro che contiene contemporaneamente informazioni sia sul substrato che sul deposito. Sovrapponendo quindi la parte di "fondo" del secondo profilo al primo si risolvono tutti i problemi: il deposito ha in ogni punto definito, sulla verticale, il suo fondo, e pertanto il calcolo dello spessore sarà ovunque esatto.

Non è possibile fare altrimenti, poiché il profilometro fornisce esclusivamente valori relativi (l'altezza di un'asperità, per esempio, è riferita ad una linea di base del profilo, e non alla base dello strumento), per cui avere un profilo del rivestimento ed uno dell'acciaio completi è inutile, in quanto manca un punto di riferimento comune che indichi quanto il rivestimento stia sopra. E siccome il trattamento una volta effettuato preclude ogni conoscenza sul substrato è necessario condurre l'esame in due tempi per avere tutte le informazioni necessarie.

Per far ciò però è necessario di sviluppare un sistema di riferimento sull'acciaio che permetta di individuare gli stessi punti prima e dopo il trattamento. Dopo alcune prove si è giunti al sistema rappresentato in Figura 3.5.



Campione grande con nastro 3M.png

(a)

Campione piccolo con nastro 3M.png

(b)

Figura 3.5. Un campione “grande” (a) e uno “piccolo” (b) con le relative griglie di misurazione applicate. Le strisce verticali sono applicate perpendicolarmente e sopra ad una striscia “madre” orizzontale su cui sono visibili due lunghe linee rette ortogonali che sono servite per incollare con precisione nella posizione desiderata tutto il sistema e fungono da assi di riferimento. I numeri allineati in orizzontale danno la distanza in millimetri dall’asse verticale delle rispettive tacche, e viceversa. In (a) le tacche orizzontali distano verticalmente 1 mm e le strisce verticali sono centrate verticalmente sulle rispettive tacche in basso. In (b) il centro della striscia verticale si trova a 29 mm dall’asse di riferimento

Il sistema di riferimento è stato creato in separata sede, prendendo un foglio di carta millimetrata e ponendovi sopra delle strisce di nastro adesivo trasparente, sulle quali si sono segnati i punti d’interesse con una penna dalla punta sottile. Successivamente le strisce sono state rimosse ed applicate con precisione sui campioni, che quindi risultano avere una maschera di riferimento senza essere stati assolutamente toccati. La scelta del nastro adesivo è ricaduta sullo Scotch[®] Magic[™] Tape 811 da 19 mm della 3M[™].

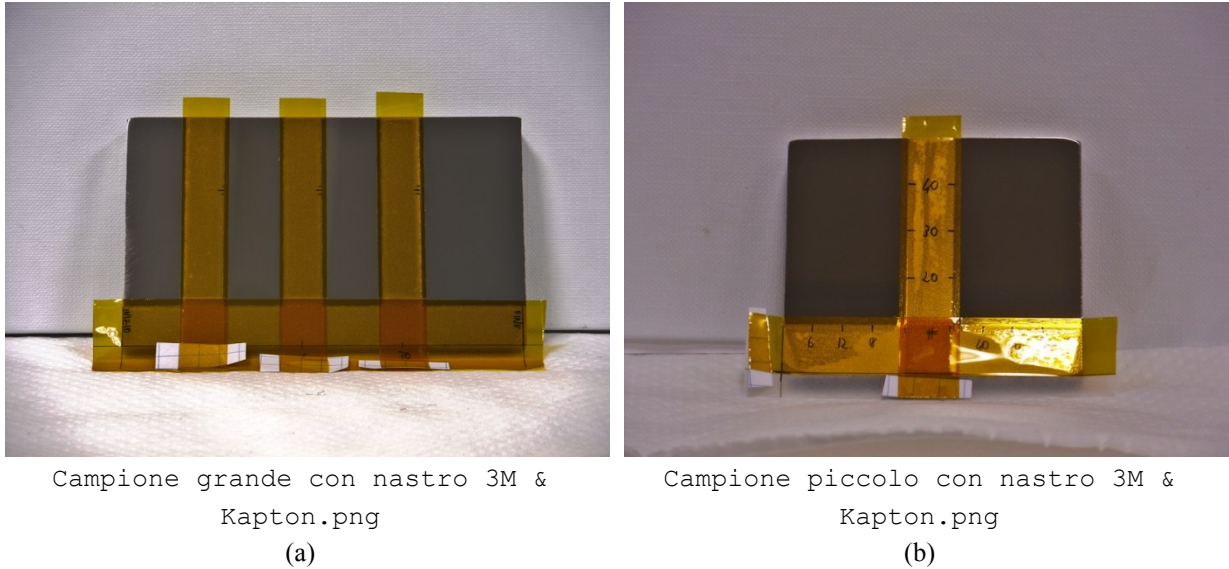


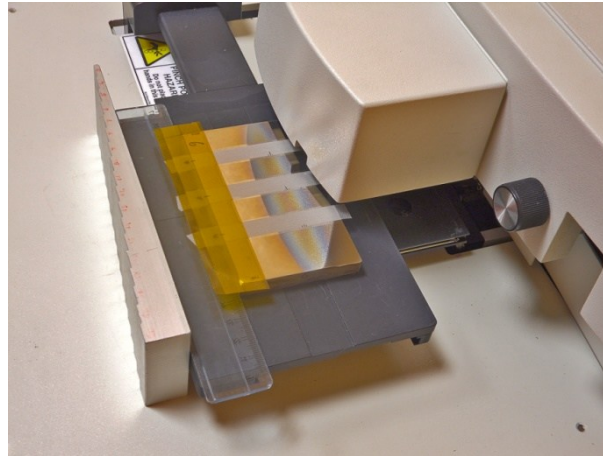
Figura 3.6. Un campione “grande” (a) ed uno “piccolo” (b) con le relative griglie di misurazione applicate e ricoperte da un nastro in Kapton®. I pezzetti di carta fanno sì che non tutto il nastro superiore si attacchi a quello inferiore, permettendo una facile rimozione del primo una volta concluso il trattamento

È stato poi applicato del Kapton® (Figura 3.6) su tale nastro poiché non è resistente alle alte temperature, avendo l'accortezza di lasciare circa 1 mm tra il bordo del nastro trasparente e quello del nastro “protettivo” così, una volta rimosso quest'ultimo dopo il trattamento, si sarebbe ottenuta una zona non trattata da impiegare come riferimento durante la profilometria. Con questo sistema di riferimento le misure verranno prese in direzione ortogonale ai nastri 3M®, in verso (ovviamente) opposto ad essi.

3.5 Verifica della bontà del metodo

Sono state eseguite quindi delle prove per vedere se e quanto è possibile riuscire ad eseguire una profilometria su degli stessi punti in due momenti diversi.

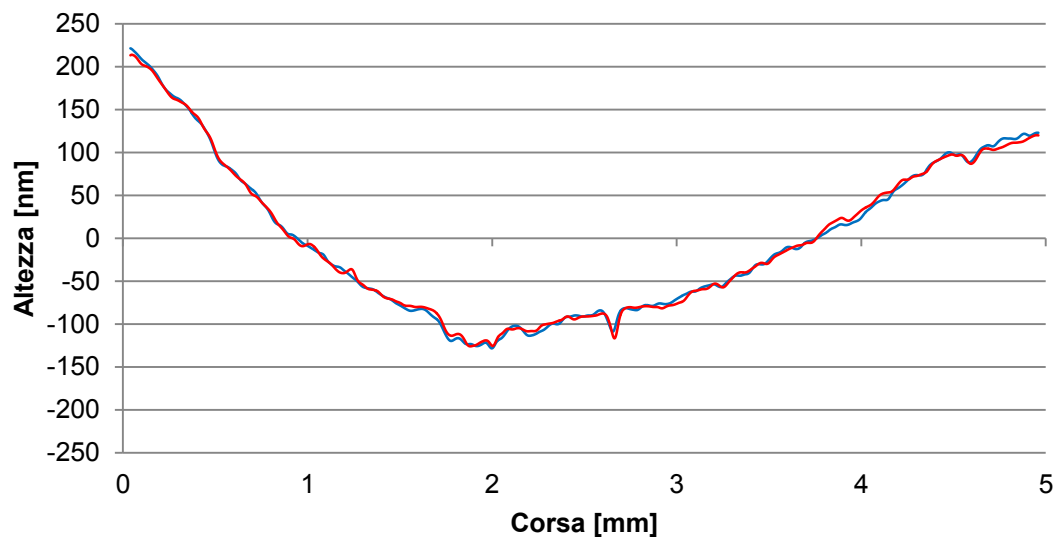
Si consideri innanzitutto come per individuare un segmento di lunghezza nota sul piano cartesiano bastino tre informazioni: le coordinate di uno dei suoi estremi e l'angolo da esso formato con uno degli assi di riferimento. Posto che la lunghezza del segmento da analizzare viene decisa e quindi è nota, e supponendo di poter prendere con assoluta precisione (cosa possibile con la microcamera ed il sistema di movimentazione del profilometro) lo stesso estremo di partenza per l'analisi, resta da stabilire come è possibile orientare il campione sempre alla stessa maniera. Si osservi la Figura 3.7.



Profilometro,
posizionamento campioni.png

Figura 3.7. Posizionamento di un campione “grande” sul pianale del profilometro sfruttando un righello ed un blocco di alluminio

Si sfruttano un righello ed un cuneo in alluminio per spingere il campione verso il centro del pianale, in maniera tale che il lato a sinistra (nella foto) del campione sia parallelo al bordo del pianale stesso. In questo modo è possibile orientare sempre alla stessa maniera un campione. Si è posizionato quindi, come visto sopra, un campione “grande” e si sono prese nove misure in corrispondenza delle nove tacche orizzontali. Il campione poi è stato tolto e riposizionato come prima ma senza porre particolare attenzione, quindi si sono prese altre nove misure negli stessi punti. In Figura 3.8 è esposto il risultato.

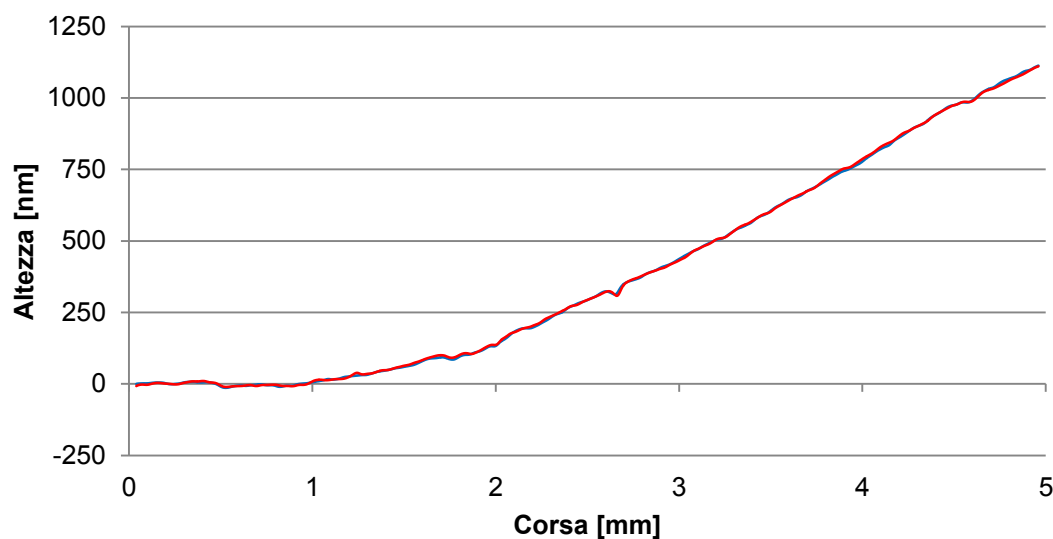


4-9 [BEST CASE].xlsx

Figura 3.8. Due profili (a seguito dell'applicazione di un filtro gaussiano con lunghezza di cut-off di 0.08 mm) dell'acciaio usato come substrato. In rosso è raffigurato il profilo raccolto in un secondo momento facendo in modo che lo stilo ripercorresse lo stesso tratto percorso durante la prima volta. Entrambi i profili sono stati raddrizzati impiegando come riferimento tutti i loro punti

I due profili sono sovrapponibili, come testimoniano i dettagli a 2.63 mm e 4.54 mm. Mediamente i due profili differiscono di 3.1 nm, con un picco di 13.5 nm. Anche le altre otto coppie confermano la bontà del metodo. Come spiegato in didascalia, i due profili sono stati raddrizzati calcolando la retta interpolante *tutti* i loro punti.

Con gli stessi dati, ma utilizzando soltanto i punti compresi nel primo millimetro a sinistra, si è effettuato il raddrizzamento e la successiva sovrapposizione, così da simulare la situazione reale che si sarebbe verificata in seguito.



4-9 [WORST CASE].xlsx

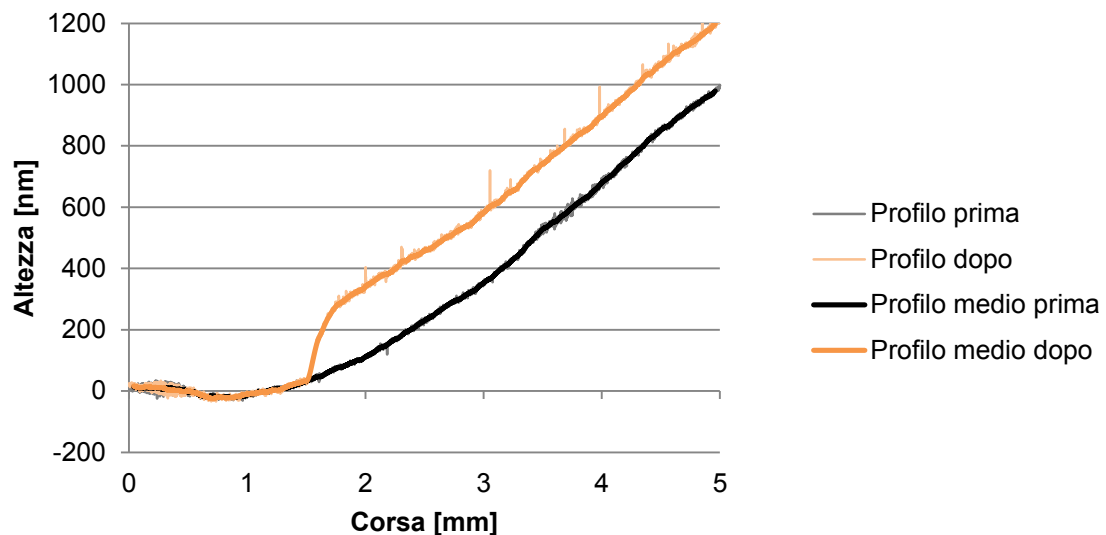
Figura 3.9. Due profili (a seguito dell'applicazione di un filtro gaussiano con lunghezza di cut-off di 0.08 mm) dell'acciaio usato come substrato. In rosso è raffigurato il profilo raccolto in un secondo momento facendo in modo che lo stilo ripercorresse lo stesso tratto percorso durante la prima volta. Entrambi i profili sono stati raddrizzati impiegando come riferimento i punti tra 0.1 e 1.1 mm

Ancora una volta il risultato (Figura 3.9) è pienamente soddisfacente. C'è ancora sovrapposizione dei dettagli tra i due profili, con un distacco medio di 3.1 nm e massimo di 12.8 nm. Le altre coppie si comportano in maniera analoga.

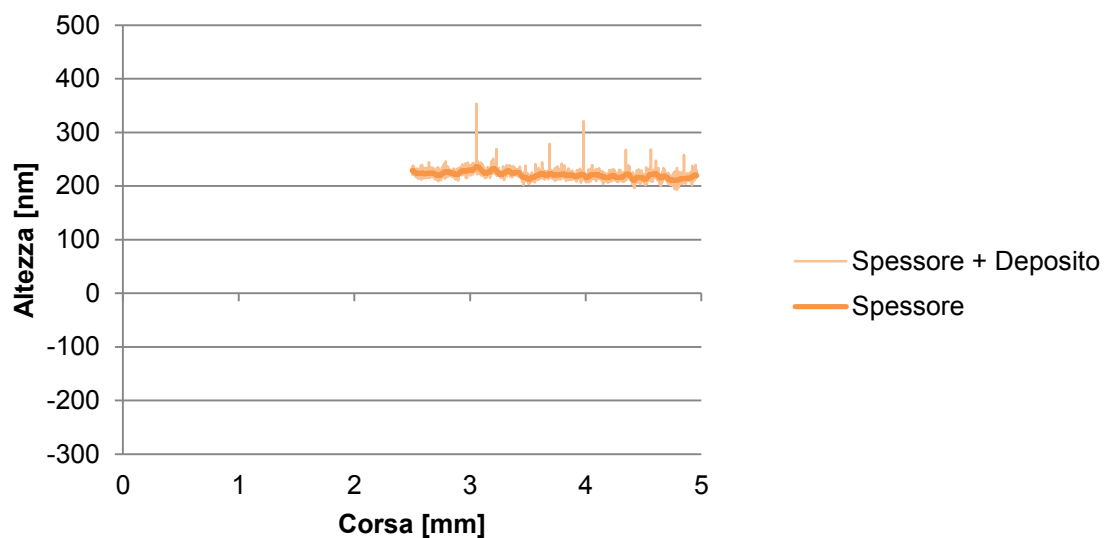
3.6 Ulteriore sviluppo degli script in *Mathematica*[®]

È stato quindi possibile creare degli script in Mathematica[®] che rispondano alle esigenze poste da questa procedura di misura. Per fare ciò ci si è basati sui codici visti in §3.3, aggiungendo quindi altre righe di codice per calcolare lo spessore del rivestimento creato come sottrazione di altezze tra un profilo successivo al trattamento ed uno precedente (previo raddrizzamento), distinguendo parametri e dati con gli ovvi suffissi “prima” e “dopo”. Poiché la rugosità si comporta come un rumore di fondo, si è deciso di effettuare la sottrazione

appena descritta non tra i profili così come registrati dallo strumento, ma tra i profili medi, ovvero tra i profili sottoposti al filtro gaussiano di §3.3.3, come si può vedere in Figura 3.10.



4-5 - Profili.xlsx
(a)



4-5 - Deposito.xlsx
(b)

Figura 3.10. Due profili ricavati sulla stessa zona prima e dopo una deposizione. In alto (a) vengono sovrapposti e raddrizzati a scopo illustrativo, mentre in basso (b) è tracciata la distanza tra i profili medi, ovvero lo spessore del rivestimento desiderato

Come già spiegato però, il calcolo di R_a comporta l'uso di parametri diversi a seconda del suo valore finale. Mentre la finitura superficiale dell'acciaio è la medesima per tutti i campioni, poiché sono stati preparati allo stesso modo, e quindi per il calcolo della corrispondente rugosità verranno utilizzati gli stessi parametri, altrettanto non si può dire per il rivestimento

finale. La letteratura suggerisce che un rivestimento più spesso è anche più rugoso. Utilizzando parametri diversi per calcolare rugosità R_a via via crescenti non è assicurata la confrontabilità di queste, che è fondamentale lo scopo di questo studio. Mentre per le prove di ripetibilità questo non costituisce un problema, perché verrà scelto un numero di passate tale da creare rivestimenti simili non troppo rugosi, per le prove in cui si vuole valutare l'influenza di condizioni ambientali e parametri operativi invece sarà sicuramente un ostacolo.

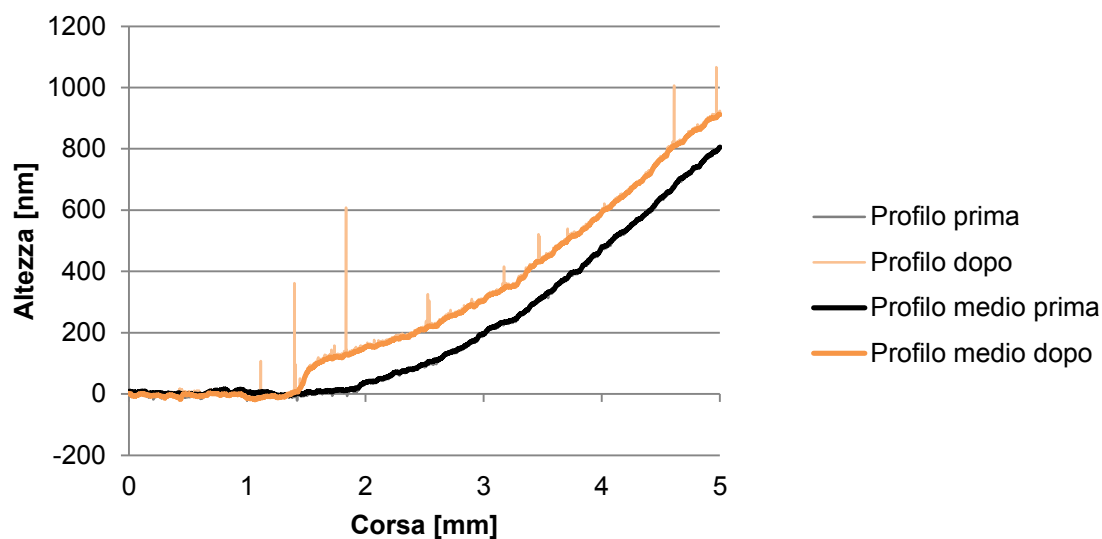
È stato necessario quindi elaborare un altro metodo per caratterizzare numericamente la rugosità superficiale dei rivestimenti prodotti.

Si è deciso di trattare ciascun profilo (sia acciaio che rivestimento) come se fosse un'onda, e per questa di ricavare il suo involuppo. Poiché matematicamente questo richiede l'applicazione di una trasformata di Hilbert, funzione non disponibile in Mathematica[®], una possibile semplice approssimazione si ottiene annidando le funzioni `MinFilter` e `MaxFilter`, così da avere una linea a gradini che simula l'involuppo (superiore o inferiore dipende a seconda dell'ordine con cui le due funzioni sono applicate) del profilo. Quindi si smussa tale linea con la funzione `GaussianFilter`, per ottenere alla fine una linea che segue effettivamente l'andamento della parte superiore (o inferiore) del profilo.

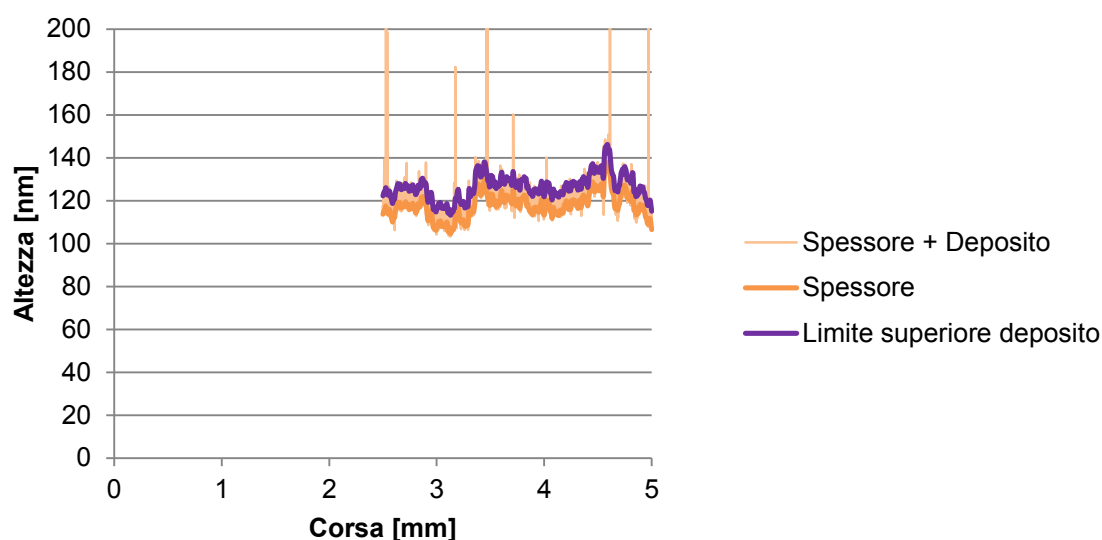
Il codice impiegato risulta essere

```
profilomedioprima = GaussianFilter[MinFilter[MaxFilter[profilodopo, 11],  
12], 13];  
profilomedioprima = GaussianFilter[MaxFilter[MinFilter[profilodopo, 11],  
12], 13];
```

Per quanto riguarda invece la rugosità, la si misura come ampiezza verticale dell'intervallo contenente il 92,5% dei campioni. Per comprendere meglio questa definizione si osservi la Figura 3.11. La parte in alto raffigura il solito raddrizzamento, simile a quanto effettuato in Figura 3.10. La parte in basso invece raffigura, nella linea arancione spessa, la differenza tra i profili medi del grafico superiore. La linea viola non è altro che la stessa linea arancione, traslata però verso l'alto fino a che il numero di punti registrati dal profilometro che cadono tra le due linee non è pari al 92,5% di tutti i punti registrati che si trovano sopra la linea arancione. Per la percentuale si è scelto tale valore poiché è ricorrente in statistica. Il conteggio dei punti viene effettuato per mezzo della funzione `Quantile`.



5+6-40 - Profili.xlsx
(a)



5+6-40 - Deposito.xlsx
(b)

Figura 3.11. Due profili ricavati sulla stessa zona prima e dopo una deposizione ed elaborati con il “metodo dell’involuppo”

È stato pertanto definito un metodo che permette di quantificare la rugosità senza l’impiego di altri parametri, al contrario di R_a , e che produce valori sempre confrontabili.

Ricapitolando quindi, si decide per le prove di ripetibilità di applicare i metodi numerici descritti in §3.3, mentre per le prove di valutazione dell’influenza delle condizioni ambientali e dei parametri operativi di elaborare i dati raccolti secondo il “metodo dell’involuppo” appena descritto. La raccolta dei profili avverrà, in entrambi i casi, impostando come parametri al profilometro i valori riportati in §3.3.3.1, su una corsa di 5 mm.

Capitolo 4

Spettroscopia FTIR-ATR

La composizione chimica del rivestimento applicato è stata investigata tramite una spettroscopia *Fourier transform infrared attenuated total reflectance* (FTIR-ATR) cioè un'analisi FTIR in riflettanza totale attenuata.

4.1 Breve introduzione all'esame

La spettroscopia FTIR misura l'assorbimento di radiazione elettromagnetica nel campo infrarosso da parte di un campione e deve il suo nome alla *trasformata di Fourier*, l'operatore matematico sul quale si basa, che consente di ricavare le frequenze fondamentali di un segnale.

Sintetizzando al massimo e restando in ambito generale, le spettroscopie ad assorbimento di tipo dispersivo si prefiggono di tracciare lo spettro (d'assorbimento, appunto) di un campione in esame puntando su di esso un fascio di radiazione elettromagnetica "policromatica" e misurando quanta parte di questo è stata assorbita, scomponendo poi lo spettro uscente tramite un prisma od una grata per ottenere l'informazione per ogni singola frequenza.

L'uso della trasformata di Fourier consente di procedere diversamente.

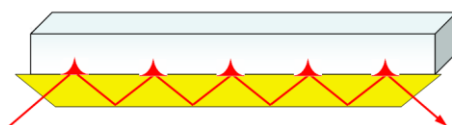
Alla sorgente di radiazione viene sempre fatto emettere un fascio contenente tutte le frequenze alle quali si vuole testare il campione. Questo fascio passa poi attraverso un interferometro di Michelson, un sistema di specchi di cui uno semiriflettente e mobile, che fornisce in uscita una radiazione di intensità e frequenza variabile a seconda della posizione dello specchio mobile. Questo, muovendosi a velocità nota, consente di operare un "cambio di variabile" e dire che la radiazione in uscita varia in intensità e frequenza in funzione del tempo. Tale fascio viene quindi fatto passare attraverso il campione e poi raccolto da un rilevatore. L'*interferogramma* così ottenuto viene infine sottoposto a trasformata di Fourier, producendo lo spettro di assorbimento desiderato (dopo aver eseguito una comparazione con il *background*, ovvero lo spettro che si ottiene con lo strumento privo di campione).

A scapito di una maggiore complessità concettuale ed una maggiore potenza di calcolo richiesta per ricavare lo spettro finale dall'interferogramma, i vantaggi sono notevoli:

- tutte le frequenze dello spettro vengono raccolte simultaneamente, impiegando poco tempo ed ottenendo un rapporto segnale rumore (SNR) elevato e pressoché costante a tutte le frequenze (vantaggio del *multiplex* o di Fellgett);

- il fascio incide il rilevatore con maggiore energia rispetto alle tecniche dispersive, data la presenza di meno elementi ottici lungo il cammino ottico rispetto a queste ultime (vantaggio del *throughput* o di Jacquinot);
- l'interferometro integra un laser HeNe come sistema di riferimento interno per la determinazione della posizione dello specchio e poiché la frequenza di tale laser è nota con estrema precisione (632.8 nm) tutta l'accuratezza dello strumento ne beneficia (vantaggio di Connes);
- oltre ad un *design* interno più semplice, che rende lo strumento più affidabile, e la non rilevazione luci parassite.

In particolare, quando si desidera registrare lo spettro IR di una sostanza opaca, è possibile eseguire una tecnica che non prevede l'attraversamento del campione da parte della radiazione. In questo caso infatti vengono impiegati degli apparecchi il cui funzionamento è basato sul fenomeno della riflessione: quella che si conduce pertanto è un'analisi in riflettanza. La sostanza viene deposta in polvere al di sopra di un prisma costituito da un materiale ad elevato indice di rifrazione per tutte le radiazioni infrarosse.



ATR.png

Figura 4.1. *Principio di funzionamento di uno spettrometro FTIR-ATR: una radiazione infrarossa subisce alcune riflessioni totali all'interno di un cristallo (raffigurato in giallo) ad elevato indice di rifrazione posto a contatto con il campione da esaminare (raffigurato in bianco), modificando così il proprio spettro*

Ad ogni riflessione il raggio penetra per qualche frazione di micron nella sostanza, venendone in piccola parte assorbito (o attenuato, come rappresentato in Figura 4.1). Dopo alcune riflessioni la diminuzione dell'intensità del raggio è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando così uno spettro IR in riflettanza totale attenuata.

4.2 Descrizione ed uso dello strumento

Lo spettrometro impiegato è un PerkinElmer[®] Spectrum[™] One, configurato come in Figura 4.2. La tecnologia integratasi basa sull'impiego di un interferometro di tipo Michelson, la sorgente in dotazione è a carburo di silicio ed il rivelatore è di tipo DTGS (*deuterated triglycine sulfate*).



FTIR.png

Figura 4.2. Lo spettrometro FTIR impiegato, in configurazione ATR

Esso consente di analizzare materiali in film, polveri, liquidi e materiali che non sono trasparenti alla radiazione infrarossa rilevando i modi vibrazionali IR attivi dei gruppi molecolari costituenti nei primi 2 μm di spessore. Lo spettro ottenibile è una misura di intensità (riportata in trasmittanza) in funzione della lunghezza d'onda.

4.3 Sviluppo di codici in *Mathematica*[®]

Così come descritto in §3.3, anche per la spettrometria FTIR-ATR si è preferito soltanto raccogliere i dati grezzi tramite il computer, per elaborarli a parte. Si descrivono le *routine* sviluppate per *importare i dati* e per *misurare il rapporto tra le aree dei picchi* degli spettri.

4.3.1 Importazione dei dati

Il programma dello spettrometro salva un file di testo costituito da un *header* di 56 righe, seguito da una tabella con i dati desiderati. La prima colonna contiene i numeri d'onda in ordine decrescente, la seconda colonna la grandezza misurata, in valore percentuale. Le colonne sono separate da una tabulazione, ed ogni numero è espresso con sei cifre decimali (ancora una volta il separatore decimale è il punto). Il codice per importare tali valori è (sempre con le convenzioni in §3.3.1)

```
misura = "$w";  
...  
spettro = Take[Import[NotebookDirectory[] <> "Misura\\" <> misura <>  
".asc", "Table"], {57, -2}];  
{numerodonda, trasmittanza} = Transpose[Reverse[spettro]];
```

La funzione `Reverse` inverte l'ordine delle righe della tabella importata, facilitando il successivo trattamento dei dati.

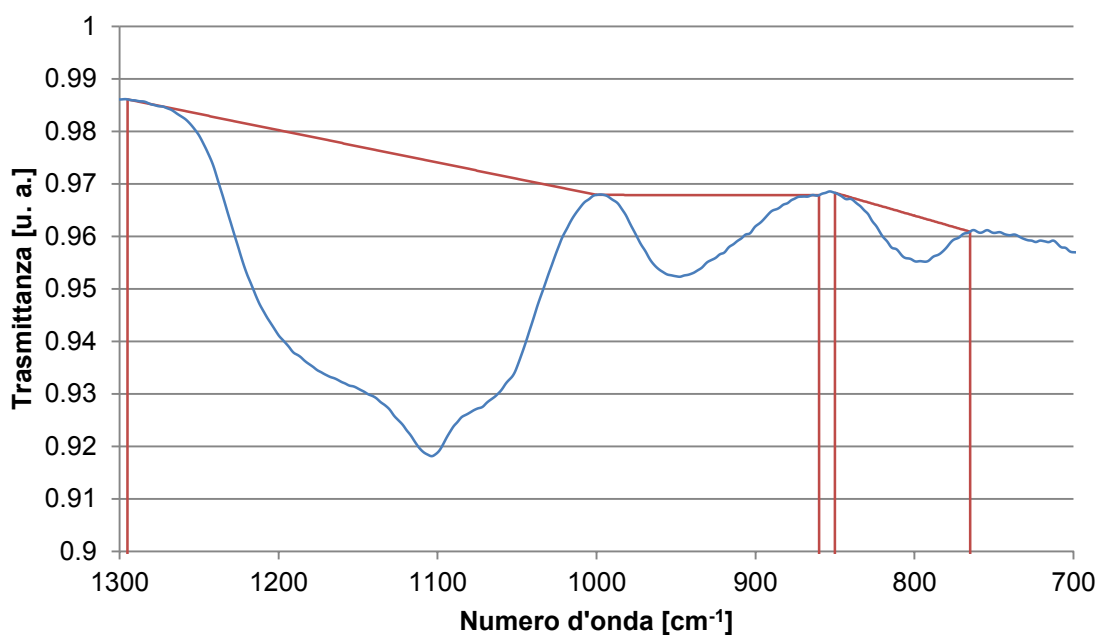
4.3.2 Misurazione del rapporto tra le aree dei picchi

Questa operazione prevede in ingresso i numeri d'onda che delimitano i picchi desiderati. Viene quindi calcolata l'area dei due picchi di interesse come sottrazione tra l'area di un trapezoide contenente il picco e l'area da esso sottratta, come mostrato in Figura 4.3.

```

inizioorganico = 765 (*v*);
fineorganico = 850 (*v*);
iniziovetroso = 860 (*v*);
intermediovetroso = 1000 (*v*);
finevetroso = 1295 (*v*);
...
areavetroso = (Take[trasmittanza, {iniziovetroso - 649}] +
Take[trasmittanza, {intermediovetroso - 649}])*(intermediovetroso -
iniziovetroso)/2 + (Take[trasmittanza, {intermediovetroso - 649}] +
Take[trasmittanza, {finevetroso - 649}])*(finevetroso -
intermediovetroso)/2 - Integrate[Interpolation[spettro, InterpolationOrder
-> 1][x], {x, iniziovetroso, finevetroso}];
areaorganico = (Take[trasmittanza, {inizioorganico - 649}] +
Take[trasmittanza, {fineorganico - 649}])*(fineorganico - inizioorganico)/2
- Integrate[Interpolation[spettro, InterpolationOrder -> 1][x], {x,
inizioorganico, fineorganico}];
...
rapporto = areavetroso/areaorganico;

```



1-1.xlsx

Figura 4.3. Dettaglio di uno spettro FTIR con evidenziate le aree impiegate nella sottrazione per il calcolo dell'area dei picchi. All'area dei trapezoidi rossi viene sottratta l'area sottesa dalla curva blu per ottenere l'area dei due picchi. La trasmittanza in figura viene fatta variare tra 0.9 e 1 solo a scopo illustrativo, in realtà il suo valore minimo è zero

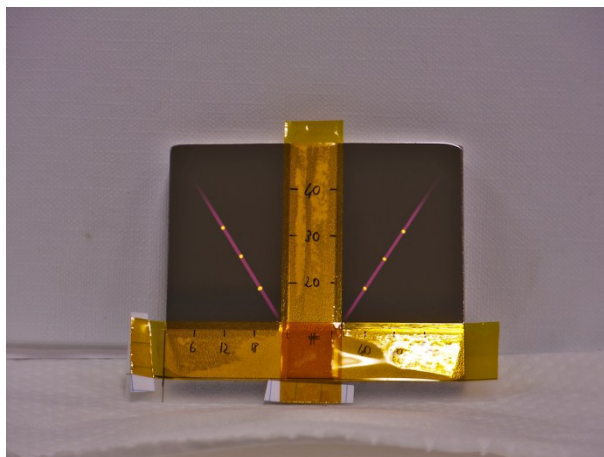
Calcolando un rapporto anziché dei valori assoluti si eliminano eventuali errori di taratura dello strumento.

4.3.4 Ulteriori caratteristiche implementate

Così come in §3.3, il *notebook* prodotto per l'analisi FTIR contiene una parte di output testuale, eseguito tramite la funzione `Print`, ed una parte di output grafico, implementato grazie alla funzione `ListLinePlot`. Segue infine l'esportazione di tutto il *notebook* in `.pdf` e dei valori numerici in un foglio di calcolo `.xlsx` tramite la funzione `Export`.

4.4 Esecuzione di una misura

La spettroscopia FT-IR viene eseguita solo sui campioni piccoli. Come già visto, la superficie di ciascuno di questi è divisa in due parti, e per ciascuna di queste si eseguono tre misurazioni, in punti presi lungo una linea retta che parte dall'intersezione dei due nastri 3M[®] ed è diretta verso il relativo angolo opposto, a distanza di circa 1 cm l'uno dall'altro (Figura 4.4).



Campione piccolo con nastro 3M & Kapton, punti di misura FTIR.png

Figura 4.4. Schema dei punti in cui viene eseguita la spettrometria FTIR-ATR. I punti gialli sulle linee viola distano circa 10 mm l'uno dall'altro

Poiché durante il posizionamento dei campioni sullo strumento non si vede la superficie trattata, è stata disegnata sul retro di ognuno di essi una traccia del nastro adesivo trasparente, a come di sistema di riferimento, come evidenziato in Figura 4.5.



FTIR con campione.png

Figura 4.5. Traccia del nastro adesivo trasparente riprodotta sul retro di un campione piccolo a scopo di riferimento

Viene poi sistemata della carta assorbente tra campione e braccio rotante per non graffiare la punta di quest'ultimo. Ogni tre misurazioni è stato poi pulito il cristallo per l'ATR e raccolto un nuovo *background*.

I parametri impostati tramite il computer per ogni misurazione sono i seguenti:

- l'ampiezza dello spettro: da 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} ;
- la risoluzione spettrale: fattore 16, che si traduce in una risoluzione di 1 cm^{-1} .

È sempre stata esercitata una forza di contatto tra campione e cristallo di $129 \pm 2\text{ N}$.

Infine per la componente organica si è considerata picco la parte compresa tra i 765 cm^{-1} e gli 850 cm^{-1} (relativa al gruppo Si-CH_3 a 800 cm^{-1}), mentre per la componente vetrosa gli estremi di riferimento sono stati posti a 860 cm^{-1} e 1295 cm^{-1} , con un punto intermedio a 1000 cm^{-1} (nell'ordine, *stretching* del gruppo Si-OH a 920 cm^{-1} e *stretching* del gruppo Si-O-Si a $1050\div1100\text{ cm}^{-1}$).

Capitolo 5

Risultati

In questo capitolo sono esposti e commentati i risultati ottenuti, alla luce delle condizioni e dei parametri operativi con cui si sono condotte le varie prove. Si riportano anche delle immagini raccolte al SEM.

5.1 Misura delle condizioni ambientali

Per condizioni ambientali si intendono la temperatura ed il tasso relativo di umidità dell'atmosfera in cui si sono condotte le prove.

Per misurarle si è posto un sensore digitale di umidità e temperatura sotto la cappa del jet al momento dell'inizio della fase di stabilizzazione di quest'ultimo. Poi, al termine di questa fase, si sono annotati i valori registrati dallo strumento.

5.2 Prove di ripetibilità e discussione dei risultati

In totale sono state effettuate tre prove di ripetibilità. In Tabella 5.1 sono riassunti i dati principali delle prove. Il numero di passate è stato scelto come compromesso tra un numero basso per evitare possibili effetti di mediazione ed un numero sufficientemente alto per essere sicuri di rilevare qualcosa al profilometro.

Tabella 5.1. Schema riassuntivo delle condizioni e dei parametri operativi con cui si sono condotte le prove di ripetibilità. Il numero di passate è 10, la distanza dell'ugello è di 10 mm e non si ha messa a terra

Codice campione	Umidità [r.h. %]	Temperatura [°C]
4	60.1	25.8
5	67.7	25.1
6	68.9	25.3

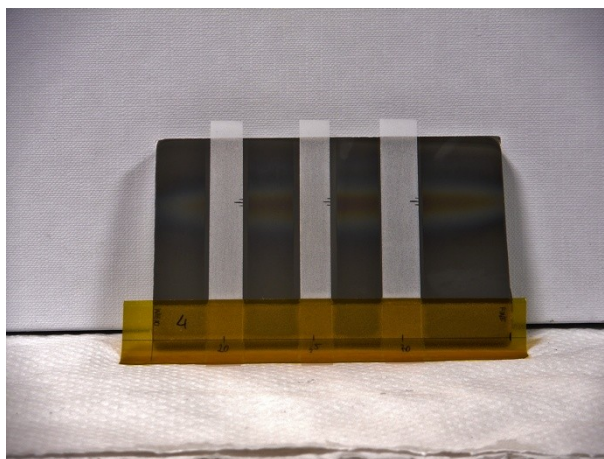
Di seguito per ogni campione si riporta una tabella (Tabella 5.2) indicante lo spessore medio misurato, seguito dalla semidisersione, ed il valore di rugosità relativa calcolato come rapporto tra la rugosità R_a del rivestimento e quella del substrato d'acciaio. La posizione di ogni cella all'interno della tabella corrisponde alla posizione del punto sul campione. Dalle

tabelle si riscontra una buona correlazione dei dati in direzione orizzontale e ripetibilità dei risultati nei campioni 4 e 5. La riga centrale del campione 6 appare confrontabile con la riga corrispondente degli altri due campioni.

Tabella 5.2. Spessori medi e semidispersioni calcolati per il campione 4 (a),5 (b) e 6 (c), espressi in nm, e valori di rugosità relativa per il campione 4 (d),5 (e) e 6 (f)

Campione 4			Campione 4		
220.6 ± 19.5	215.5 ± 29.8	207.6 ± 24.1	1.5	1.4	1.5
234.5 ± 19.7	220.8 ± 12.7	221.6 ± 15.3	1.6	1.0	1.5
244.4 ± 38.5	243.1 ± 10.5	255.5 ± 22.7	1.4	1.1	1.2
(a)			(d)		
Campione 5			Campione 5		
216.1 ± 31.7	Ø	223.1 ± 15.2	2.4	Ø	1.7
236.6 ± 18.5	239.5 ± 22.8	236.1 ± 55.6	1.9	2.1	1.8
245.7 ± 21.0	238.7 ± 45.1	244.0 ± 12.9	2.3	3.4	1.3
(b)			(e)		
Campione 6			Campione 6		
321.9 ± 82.7	312.8 ± 65.6	315.4 ± 92.1	1.2	0.9	1.5
235.8 ± 31.2	250.9 ± 47.3	240.6 ± 51.4	1.0	1.4	1.8
333.0 ± 71.5	441.5 ± 104.2	338.0 ± 65.2	1.5	1.8	1.9
(c)			(f)		

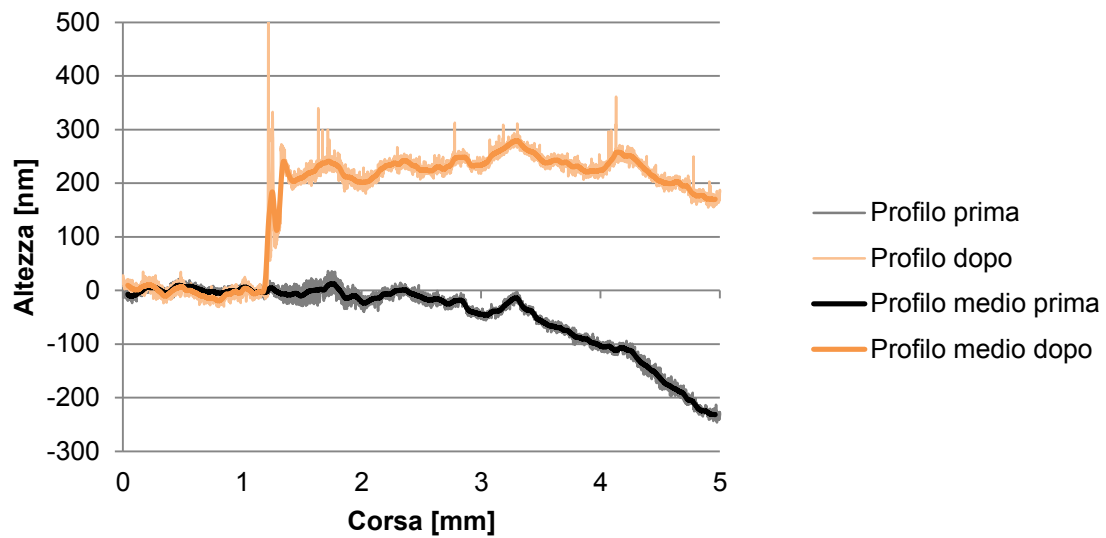
In Figura 5.1 è rappresentato un campione dopo il trattamento.



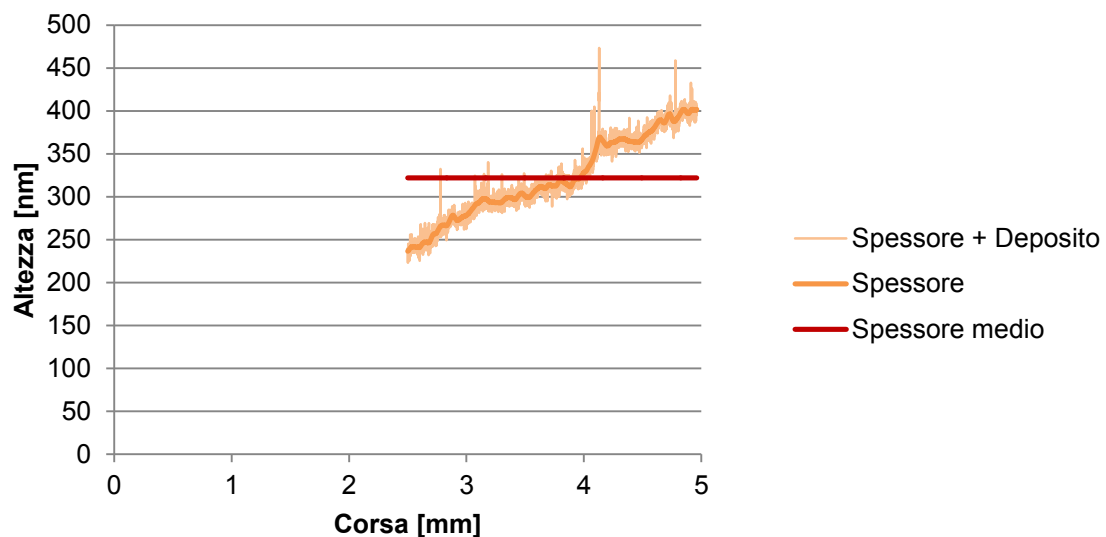
4.png

Figura 5.1. Uno dei campioni “grandi” in seguito al trattamento di deposizione. È visibile l’effetto della deposizione

Non si spiega il mancato allineamento delle righe superiore ed inferiore del campione 6 (si veda la Figura 5.2 a titolo d’esempio).



6-1 - Profili.xlsx
(a)



6-1 - Deposito.xlsx
(b)

Figura 5.2. Esempio di profilo non allineato nel campione 6

Ad ogni modo un confronto basato sulla considerazione delle relative semidispersioni suggerisce che anche tali risultati del campione 6 siano confrontabili con quelli degli altri due campioni.

Il raddoppio della rugosità relativa del campione 5 potrebbe essere correlabile ad una temperatura più bassa di esecuzione della prova, rispetto agli altri due campioni.

Non si rileva, infine, un'influenza significativa dell'umidità ambientale.

5.3 Prove di valutazione dell'influenza delle condizioni ambientali e dei parametri operativi e discussione dei risultati

In totale sono state effettuate venti prove di spessore. In Tabella 5.3 sono riportati le condizioni ambientali ed i parametri operativi delle prove in cui è stata mantenuta costante la distanza dell'ugello.

Tabella 5.3. Schema riassuntivo dei parametri operativi e delle condizioni operative in cui sono state condotte le prove in traccia a distanza di deposizione costante. La distanza dell'ugello è pari a 10 mm

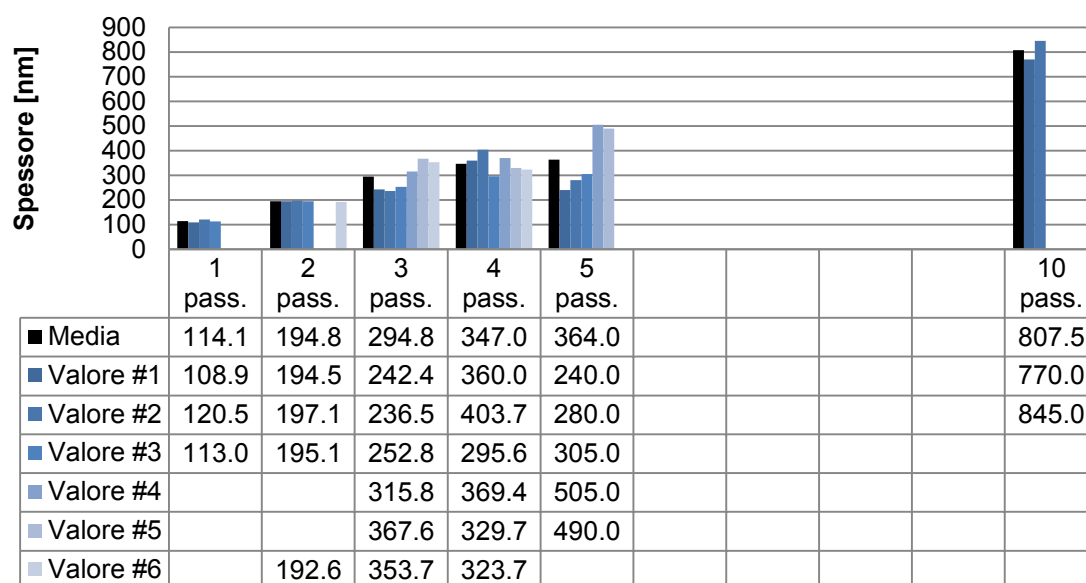
Codice campione	Numero di passate	Messa a terra	Umidità [r. h. %]	Temperatura [°C]
1	5	Sì	61.3	22.7
2	5	No	61.1	22.5
3	10	Sì	63.1	22.6
4	10	No	60.0	23.7
5	1	Sì	48.2	25.9
6	1	No	53.3	25.7
7	2	Sì	55.1	25.5
8	2	No	50.9	26.2
9	3	Sì	50.9	26.1
10	3	No	49.2	26.3
11	4	No	56.4	25.4
12	4	Sì	50.2	25.3

In Tabella 5.4 sono riportati le condizioni ambientali ed i parametri operativi delle prove in cui è stato mantenuto costante il numero di passate.

Tabella 5.4. Schema riassuntivo dei parametri operativi e delle condizioni operative in cui sono state condotte le prove di spessore a numero di passate costante, ovvero 4

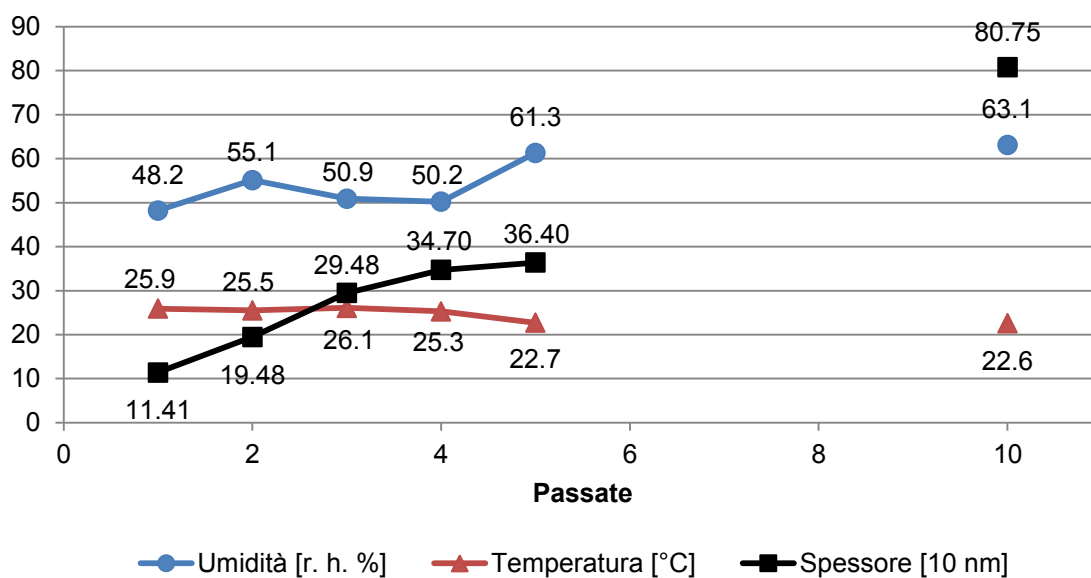
Codice campione	Messa a terra	Distanza ugello [mm]	Umidità [r. h. %]	Temperatura [°C]
13	Sì	4	65.9	27.1
14	No	4	66.3	26.4
15	Sì	7	70.5	26.5
16	No	7	64.3	27.1
17	Sì	13	66.5	27.3
18	No	13	66.3	27.5
19	Sì	16	58.2	27.2
20	No	16	60.5	27.9

A seguire si riportano i risultati raccolti.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



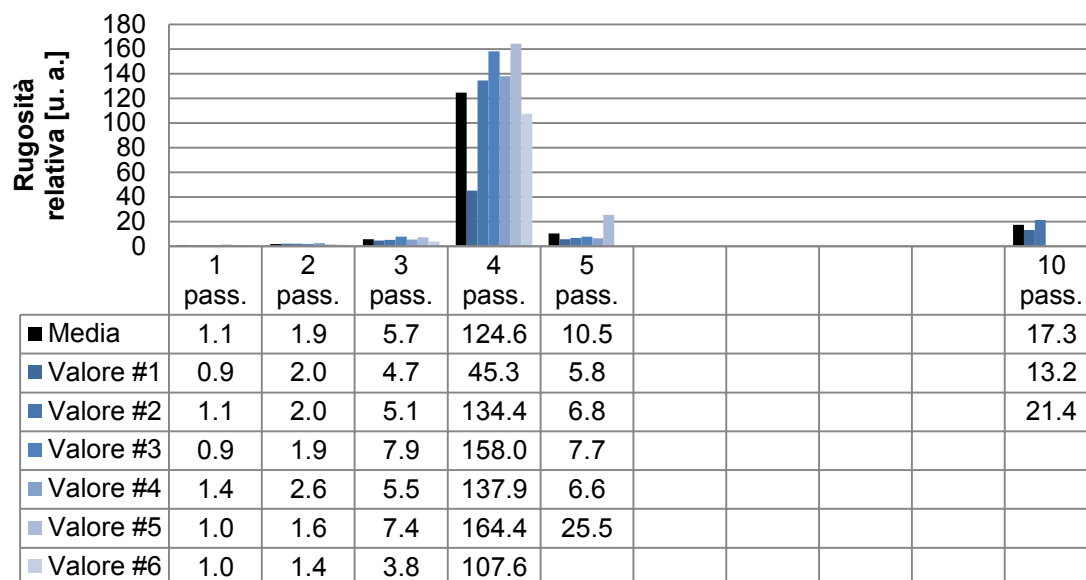
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

Figura 5.3. Spessore con messa a terra, passate crescenti

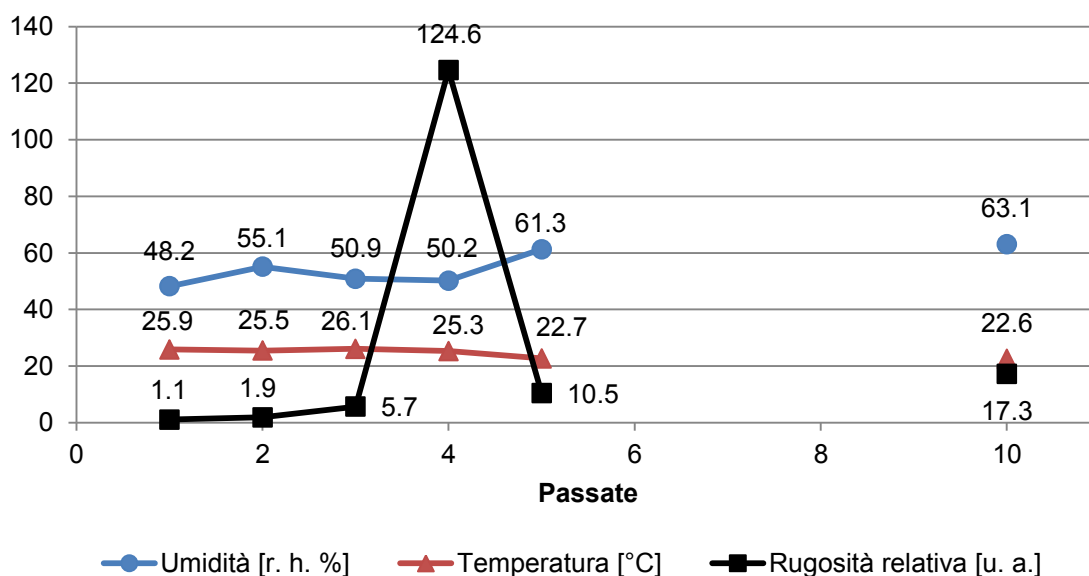
In Figura 5.3 viene mostrato come varia lo spessore nel caso di messa a terra, all'aumentare delle passate.

È possibile notare come lo spessore aumenti in modo pressoché lineare all'aumentare delle passate. Tenori di umidità inferiori sembrano far incrementare leggermente lo spessore ottenibile, mentre non si rileva una particolare influenza della temperatura.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



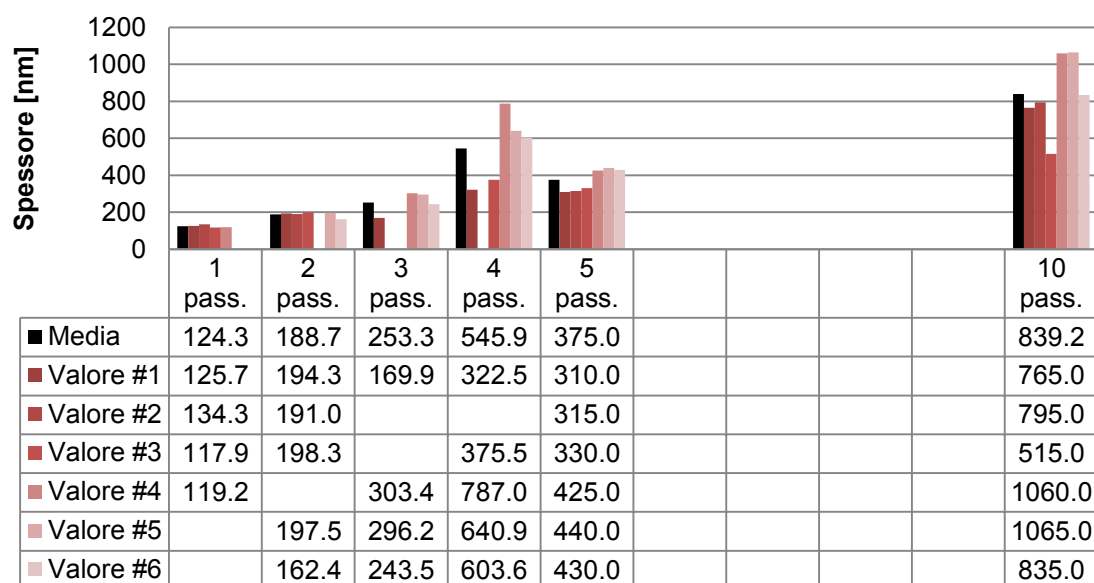
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

Figura 5.4. *Rugosità relativa con messa a terra, passate crescenti*

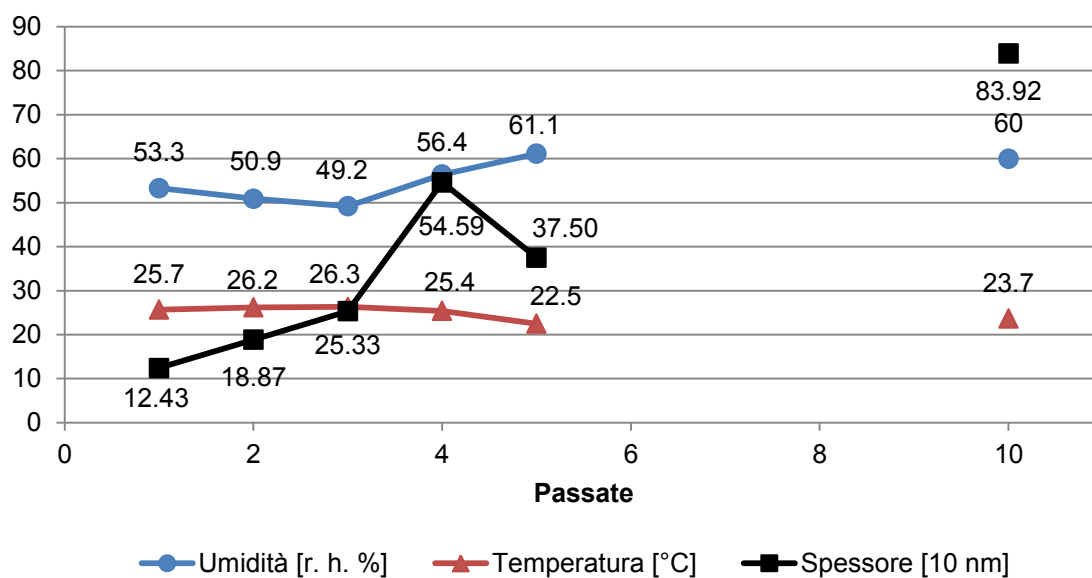
In Figura 5.4 viene mostrato come varia la rugosità relativa nel caso di messa a terra, all'aumentare delle passate.

Il picco risultante per 4 passate non risulta spiegabile in alcun modo ed è probabilmente un'aberrazione. Scartando tale risultato si ravvisa un incremento lineare della rugosità relativa, così come avveniva per lo spessore in Figura 5.3.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



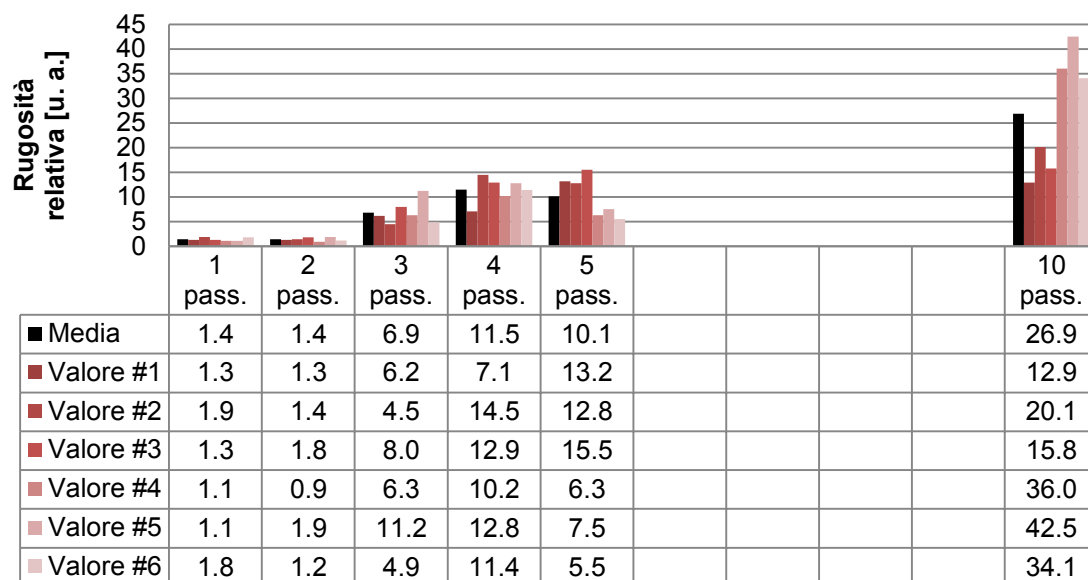
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

Figura 5.5. Spessore senza messa a terra, passate crescenti

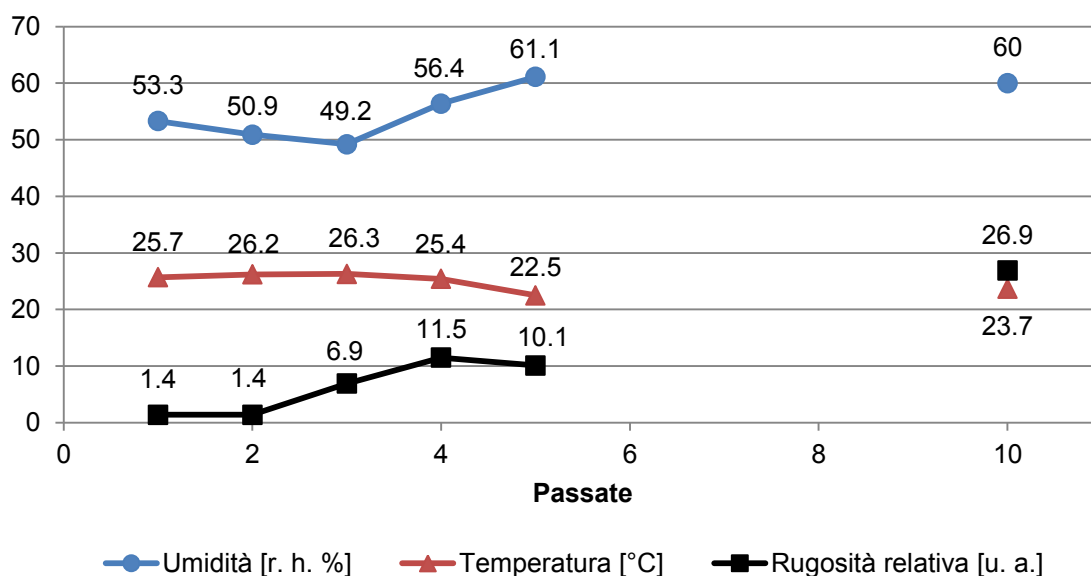
In Figura 5.5 si evidenzia come varia lo spessore nel caso di assenza di messa a terra, all'aumentare delle passate.

L'assenza di messa a terra sembra ridurre l'influenza dell'umidità ambientale sullo spessore ottenibile. Ancora una volta (cfr. Figura 5.4) i valori registrati per il campione trattato con 4 passate non risultano confrontabili.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



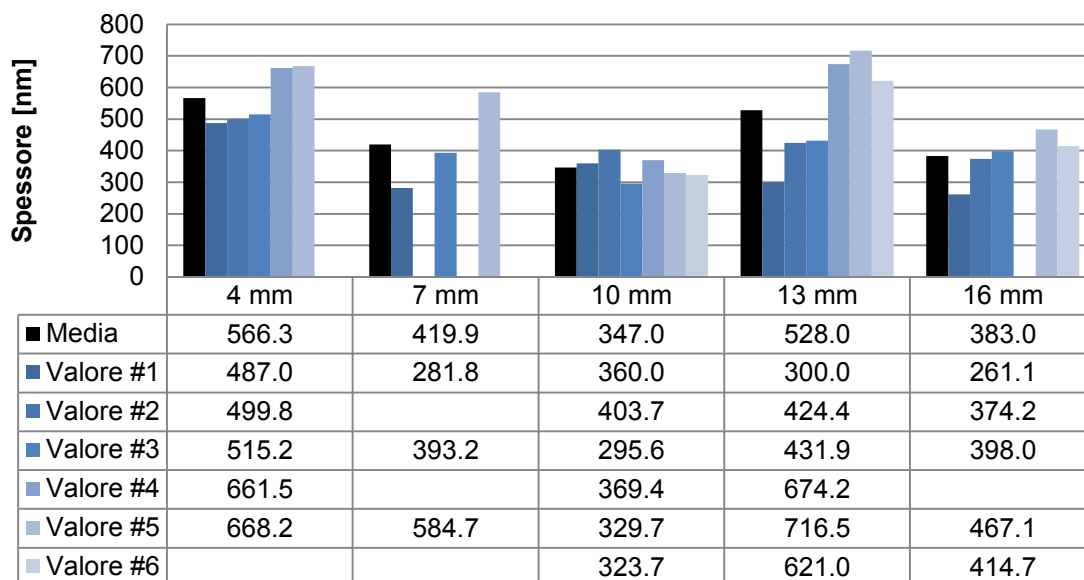
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

Figura 5.6. *Rugosità relativa senza messa a terra, passate crescenti*

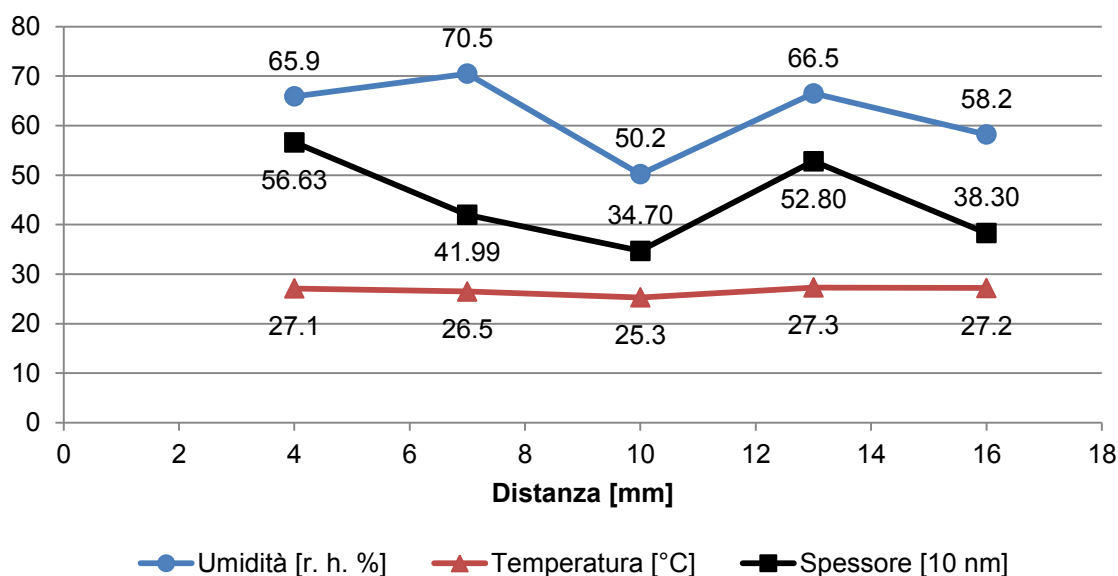
In Figura 5.6 si evidenzia come varia la rugosità relativa nel caso di assenza di messa a terra, all'aumentare delle passate.

Contrariamente a quanto visibile in Figura 5.4 la rugosità relativa risulta più variabile, almeno per numeri di passate contenuti. Non risulta evidente però alcuna correlabilità con le condizioni ambientali. È probabile quindi che sia un effetto dovuto all'assenza di messa a terra, che favorisce l'accumulo di carica elettrostatica che influenza localmente la morfologia del deposito.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



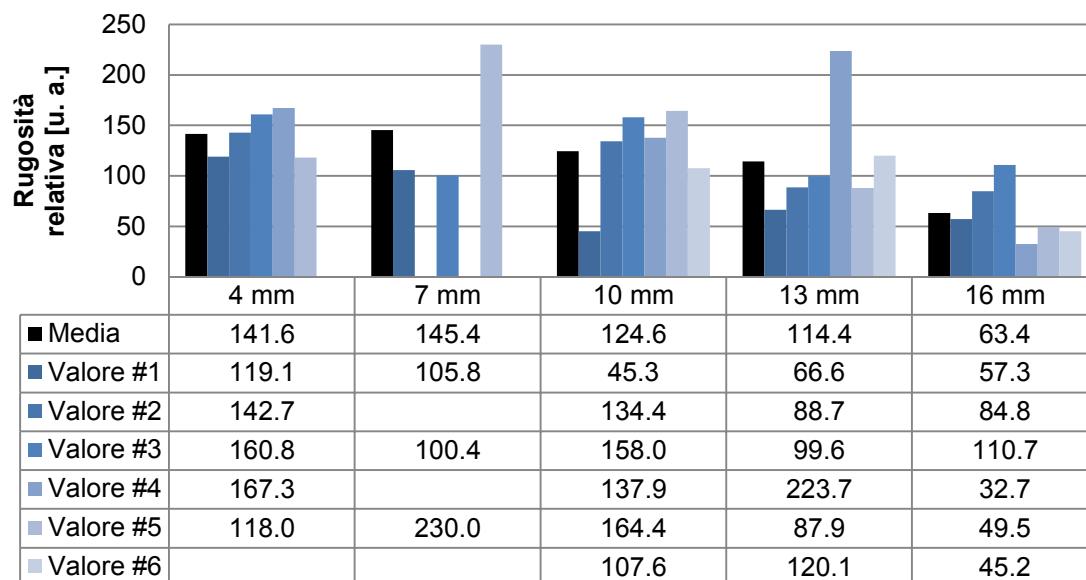
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

Figura 5.7. Spessore con messa a terra, distanza crescente

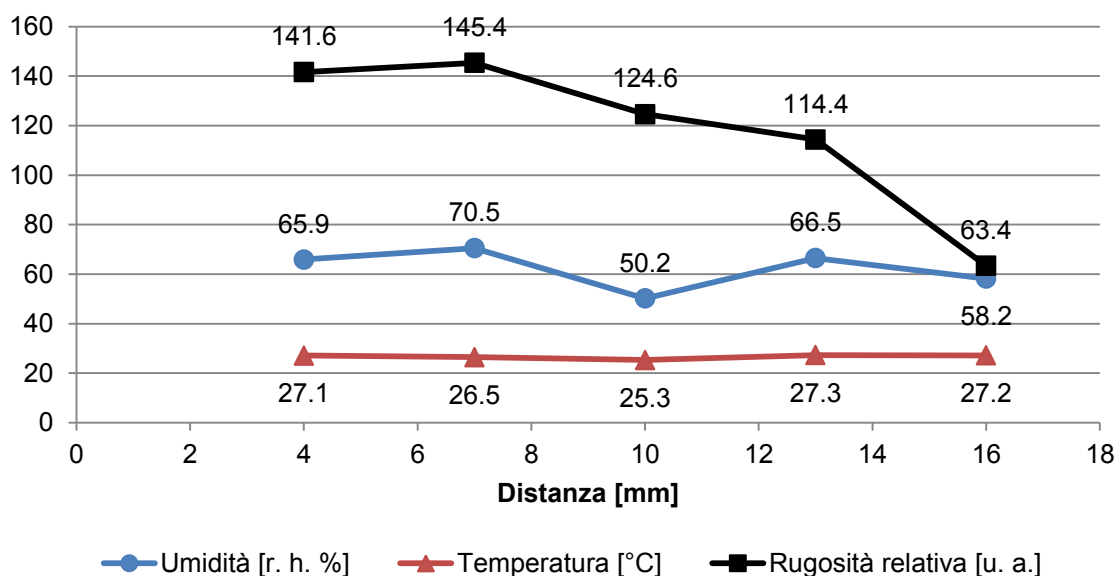
In Figura 5.7 si confrontano gli spessori ottenuti in presenza di messa a terra al variare della distanza di deposizione.

Si vede facilmente una marcata influenza del tenore di umidità ambientale sullo spessore ottenibile, a prescindere dalla distanza dell'ugello dalla superficie. Umidità maggiori danno luogo a spessori maggiori. Si ritiene che una seconda prova condotta ad una distanza dell'ugello di 7 mm possa confermare la veridicità del *trend* rilevato, poiché i risultati attualmente a corredo non lo permettono data la loro scarsità.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



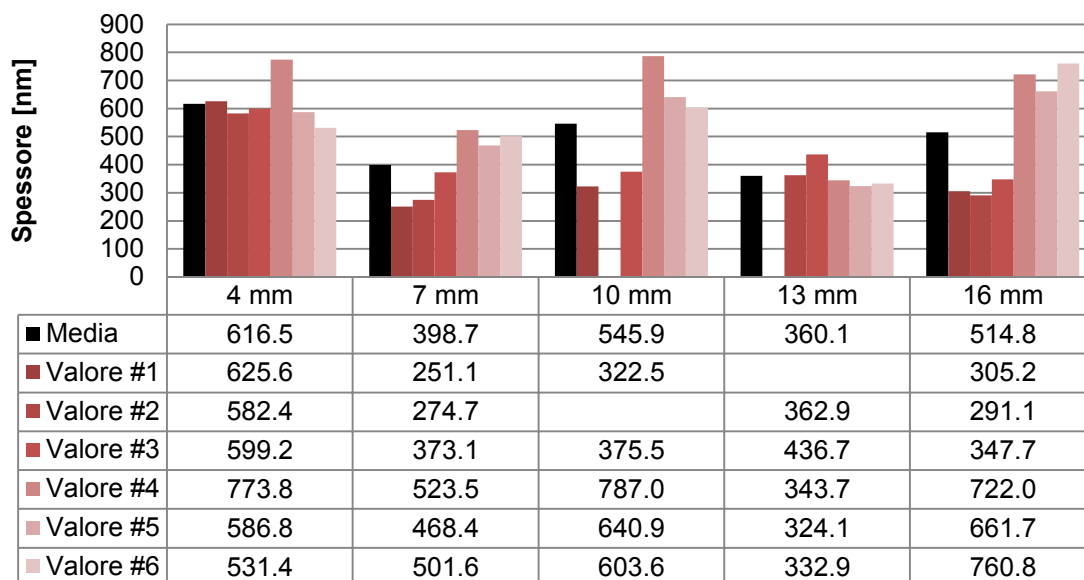
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

Figura 5.8. *Rugosità relativa con messa a terra, distanza crescente*

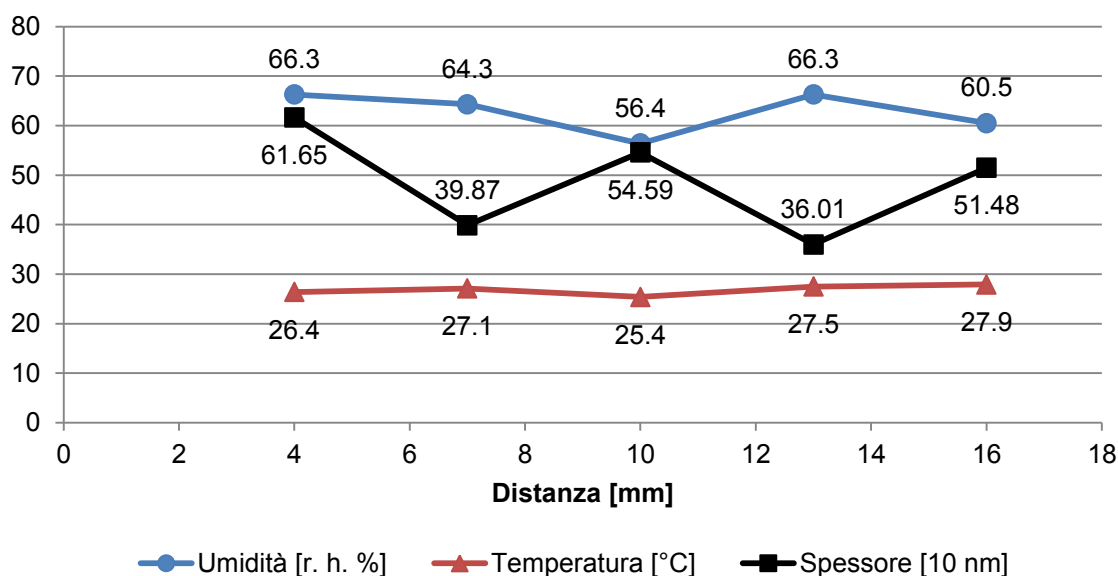
In Figura 5.8 si confrontano le rugosità relative in presenza di messa a terra al variare della distanza di deposizione.

Così come in Figura 5.7 si ravvisa un'influenza dell'umidità ambientale: in questo caso umidità maggiori danno luogo a rugosità relative maggiori, ma con un progressivo calo all'aumentare della distanza. Similmente ai risultati visti finora, la temperatura ambiente non sembra essere un fattore influenzante.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



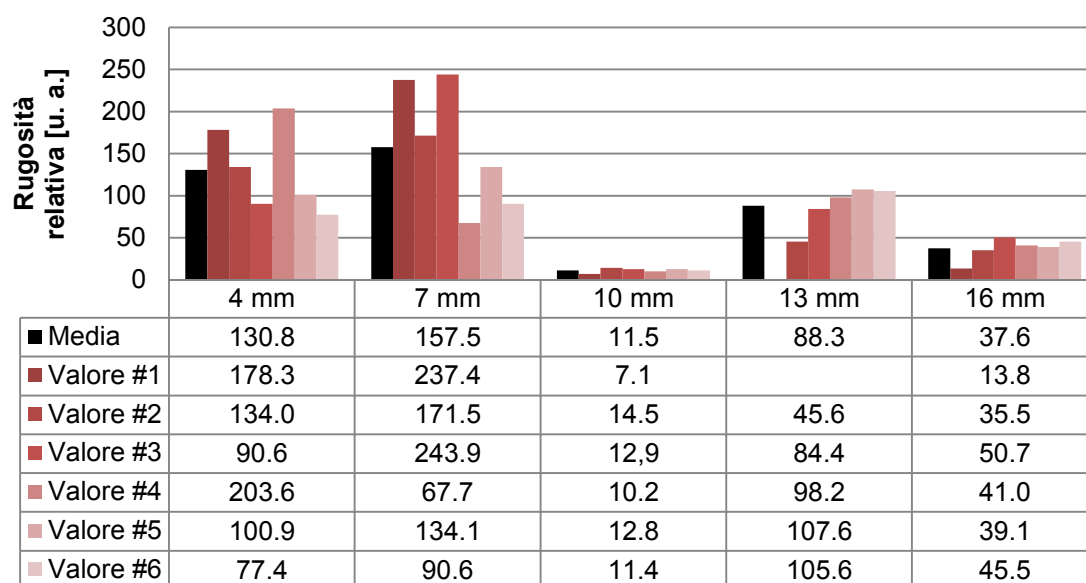
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

Figura 5.9. Spessore senza messa a terra, distanza crescente

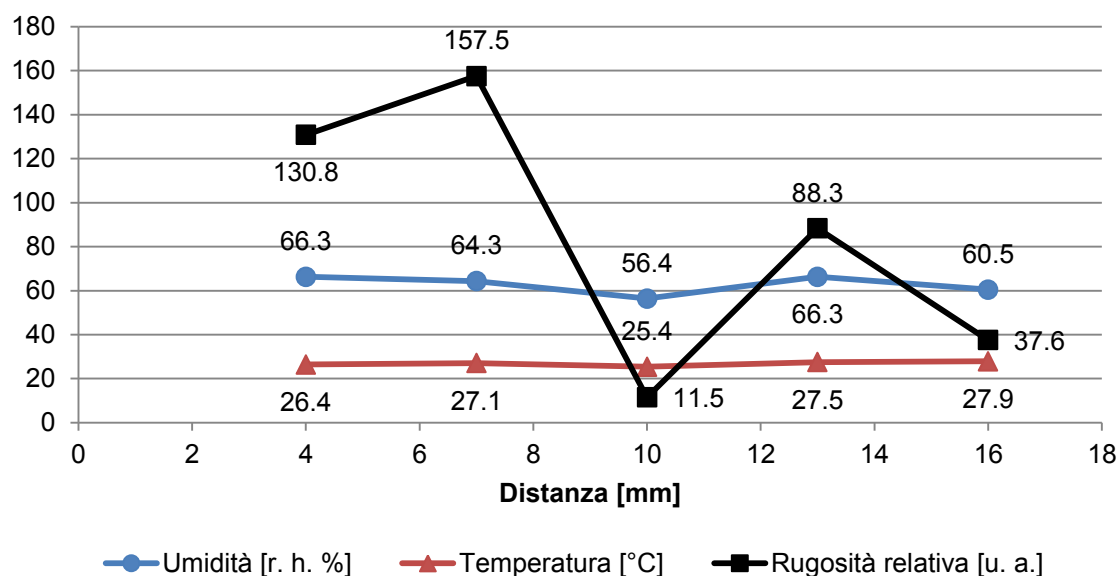
In Figura 5.9 si confrontano gli spessori ottenuti, qualora non si abbia messa a terra, variando la distanza di deposizione.

L'assenza di messa a terra sembra far esercitare all'umidità ambientale un effetto opposto rispetto a quello visto in Figura 5.7, ovvero quando è presente la messa a terra. Non si forniscono, per ora, ipotesi plausibili sul motivo di ciò.



Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(a)



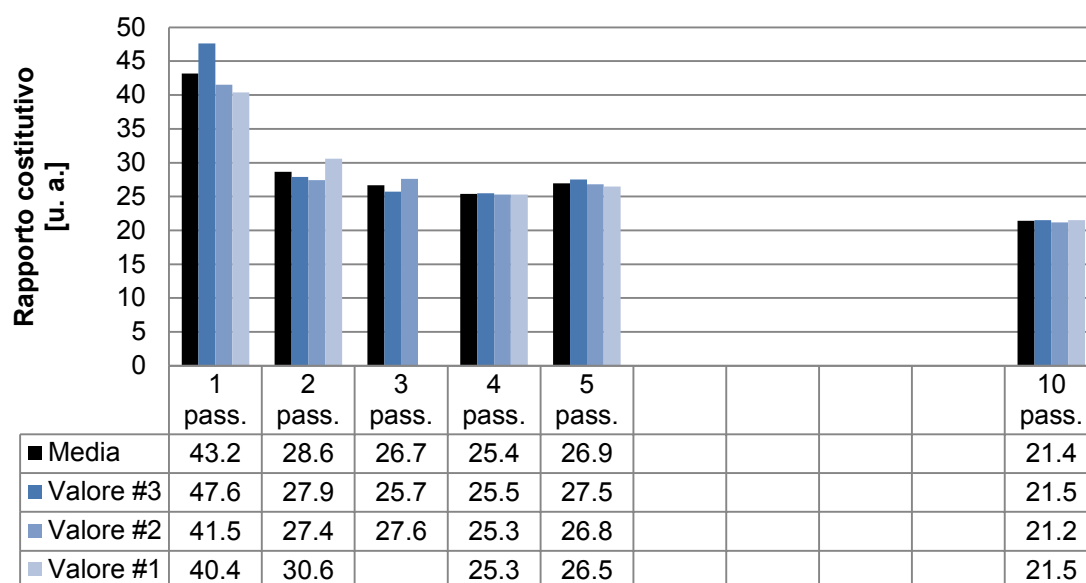
Profilometro - Passate multiple - Grafici.docx

(b)

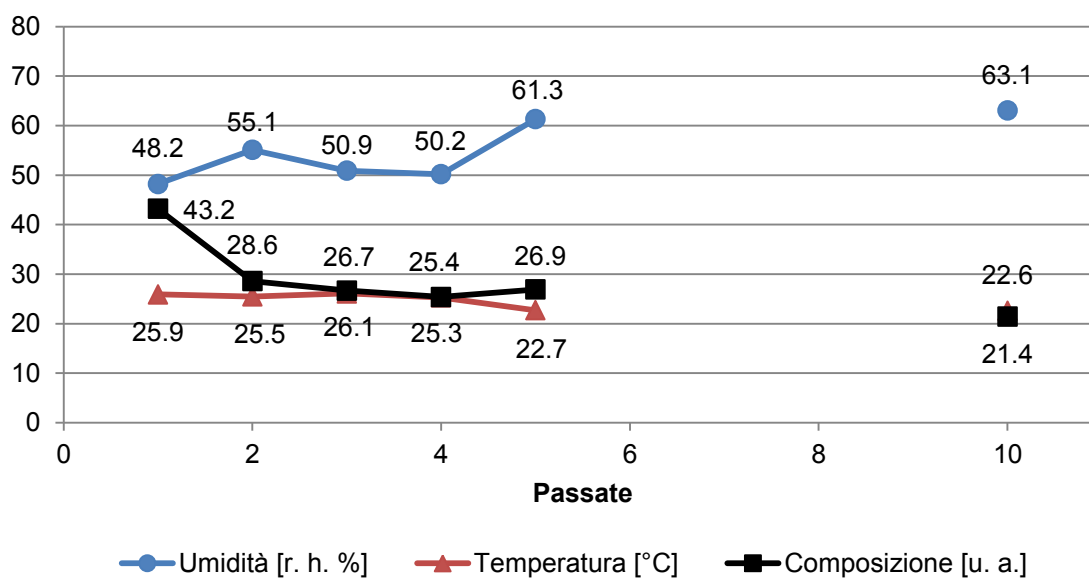
Figura 5.10. *Rugosità relativa senza messa a terra, distanza crescente*

In Figura 5.10 si confrontano le rugosità relative ottenute, qualora non si abbia messa a terra, variando la distanza di deposizione.

Come visto in Figura 5.6 i dati riguardanti la rugosità relativa risultano abbastanza dispersi. L'andamento è direttamente compatibile con i valori di umidità ambiente, probabilmente per le stesse considerazioni di natura elettrostatica fatte per Figura 5.6.



FTIR.docx
(a)

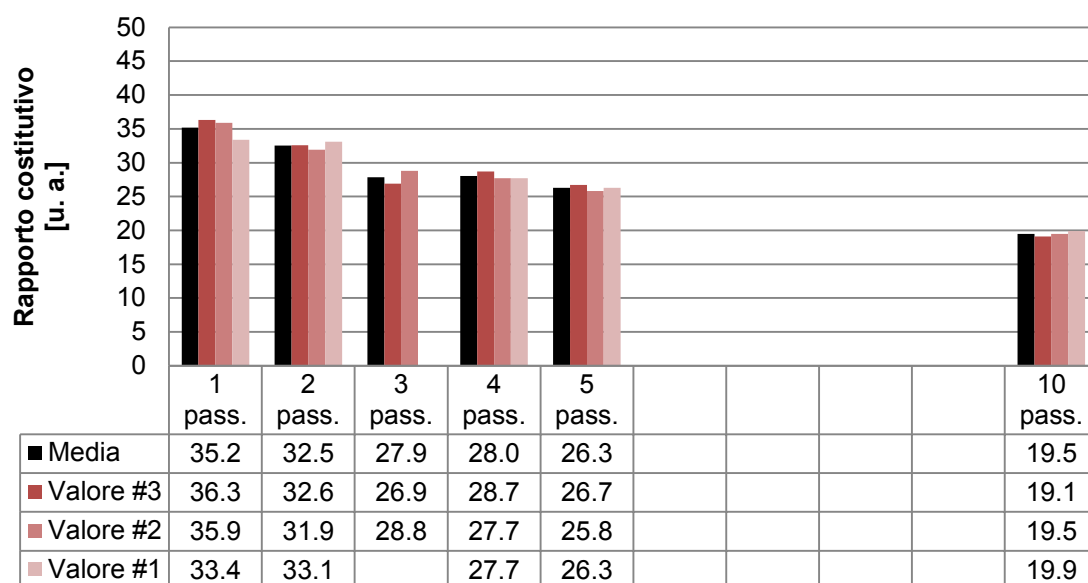


FTIR.docx
(b)

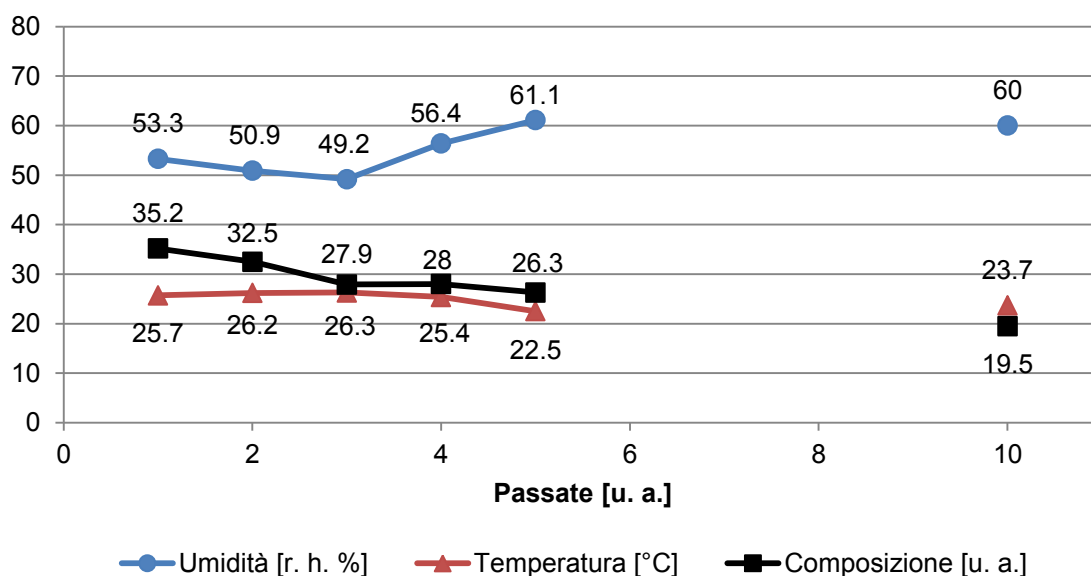
Figura 5.11. Rapporto costitutivo con messa a terra, passate crescenti

In Figura 5.11 viene mostrato come varia il rapporto costitutivo nel caso di messa a terra, all'aumentare delle passate.

È evidente un decremento del rapporto costitutivo con l'aumentare delle passate effettuate.



FTIR.docx
(a)

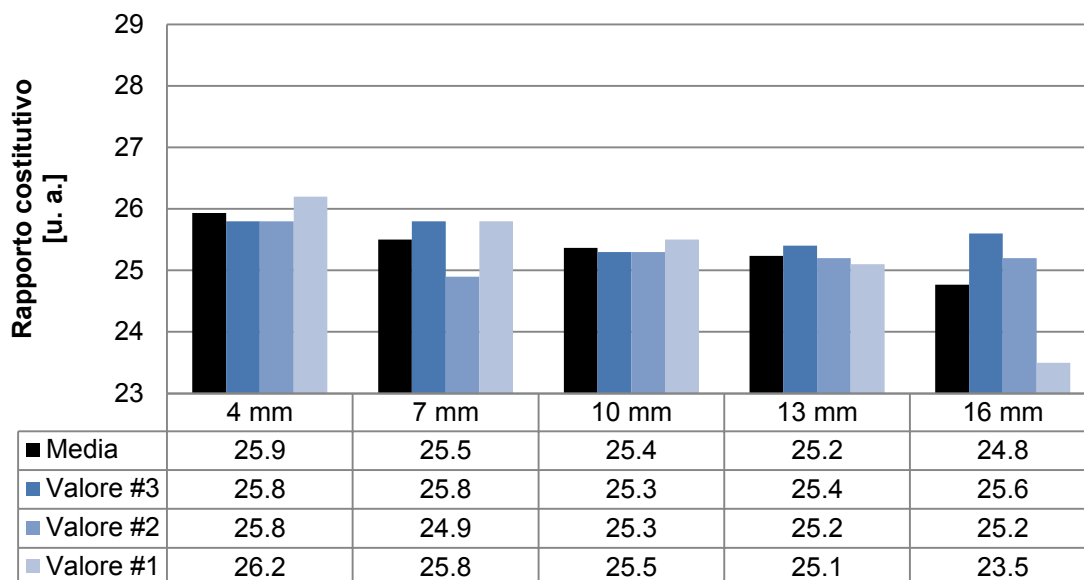


FTIR.docx
(b)

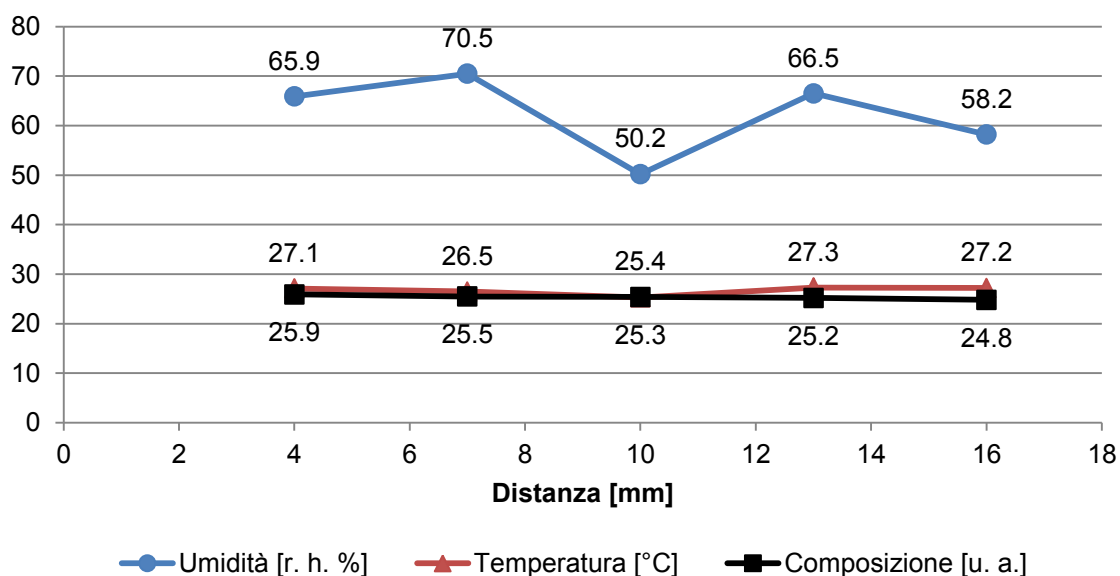
Figura 5.12. Rapporto costitutivo senza messa a terra, passate crescenti

In Figura 5.12 si evidenzia come varia il rapporto costitutivo nel caso di assenza di messa a terra, all'aumentare delle passate.

Similmente alla Figura 5.11 è ravvisabile una diminuzione del rapporto costitutivo. L'andamento risulta più lineare, con il discostamento per 3 passate attribuibile o al tenore di umidità inferiore al 50% oppure alla temperatura, che presenta il valore massimo rispetto alle altre prove rappresentate in Figura. La maggior linearità sembra dovuta proprio alla messa a terra.



FTIR.docx
(a)

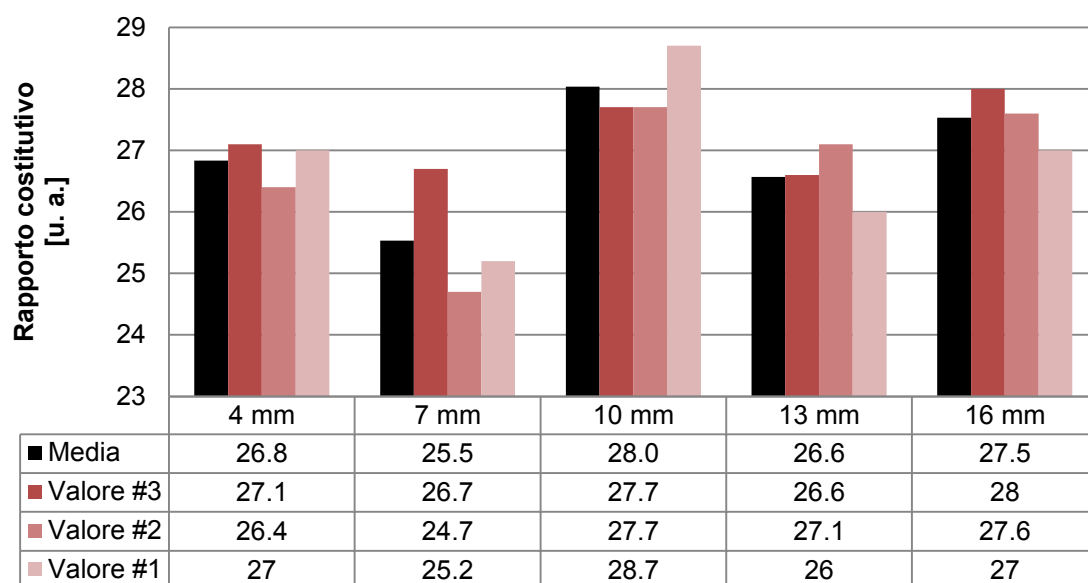


FTIR.docx
(b)

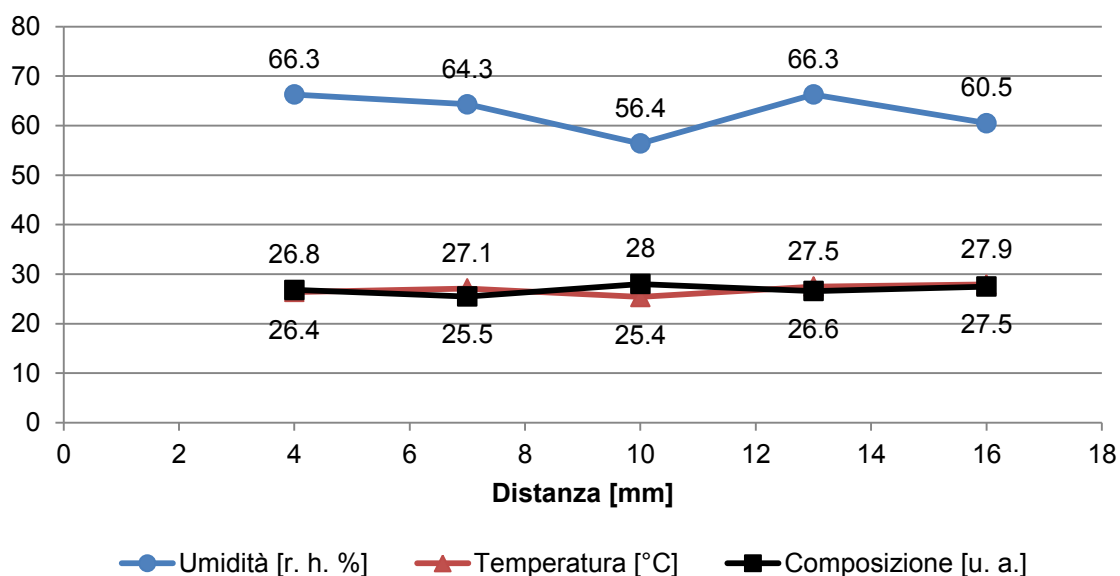
Figura 5.13. Rapporto costitutivo con messa a terra, distanza crescente

In Figura 5.13 si confrontano i rapporti costitutivi ottenuti in presenza di messa a terra al variare della distanza di deposizione.

Contrariamente a quanto visto per l'aspetto fisico-morfologico, né una variazione dell'umidità di 20 punti percentuali né una variazione di distanza di deposizione sembrano influenzare la composizione chimica risultante. Non c'è ripetibilità assoluta, ma la normalizzazione in scala percentuale dei rapporti costitutivi calcolati porta a concludere che la composizione varia entro uno 0.2%.



FTIR.docx
(a)

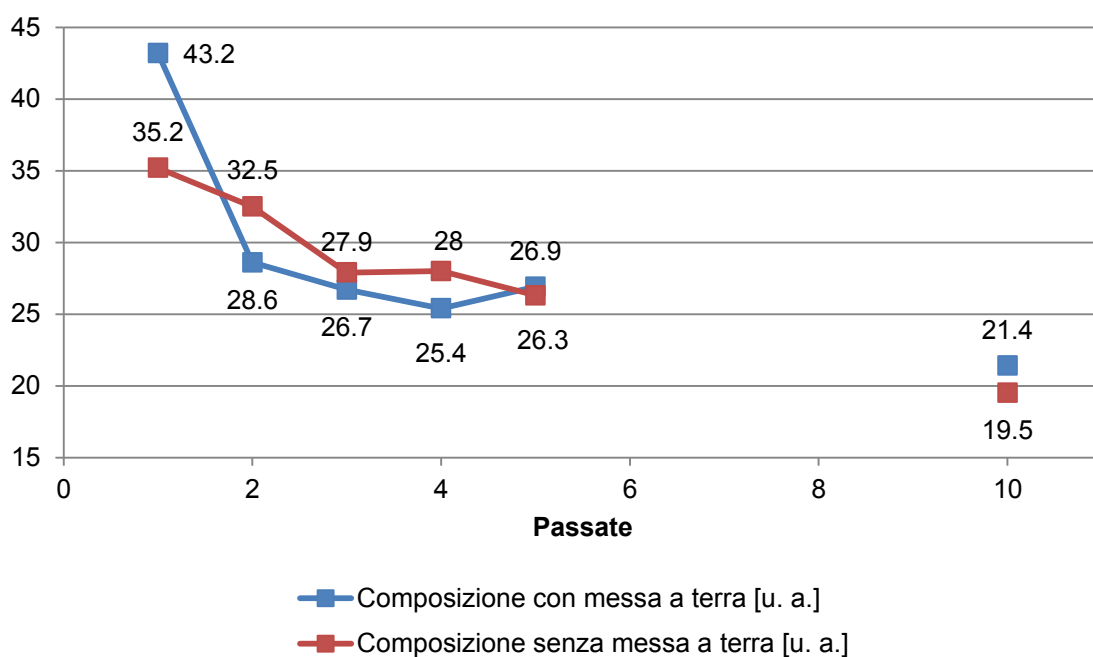


FTIR.docx
(b)

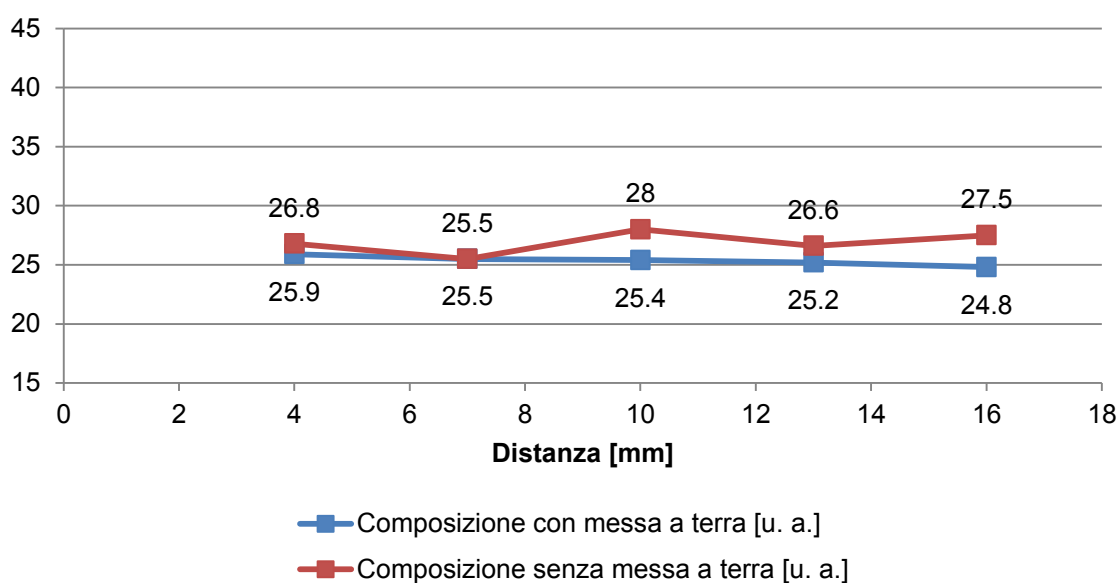
Figura 5.14. Rapporto costitutivo senza messa a terra, distanza crescente

In Figura 5.14 si confrontano i rapporti costitutivi relative ottenuti, qualora non si abbia messa a terra, variando la distanza di deposizione.

L'assenza di messa a massa sembra solo amplificare la variabilità della composizione ottenibile come spiegato per la Figura 5.13, allargando la forbice ad uno 0.4%. Per il resto valgono le considerazioni di Figura 5.13.



FTIR.docx
(a)



FTIR.docx
(b)

Figura 5.15. Influenza della messa a terra sul rapporto costitutivo al variare del numero di passate (a) ed al variare della distanza di deposizione (b)

In Figura 5.15 si riassumono i cambi dei rapporti costitutivi al variare dei parametri operativi. Come già spiegato precedentemente, il fattore che influenza la composizione chimica finale risulta essere il numero di passate, mentre la messa a terra sembra avere solo un effetto marginale.

Ricapitolando, dai grafici si denota come all'aumentare del numero di passate aumenti anche lo spessore, in maniera quasi lineare, e parimenti per quanto riguarda la rugosità relativa. Non si denota invece una particolare influenza della messa a terra. Il controllo visivo stabilisce che per una distanza di deposizione di 10 mm il numero massimo di passate effettuabili è 4, così da ottenere un rivestimento spesso 350 nm circa. È questo lo spessore limite, caratterizzato da una rugosità relativa pari a 10. Oltre si registra opacità. In Figura 5.16 si può vedere l'effetto macroscopico delle diverse rugosità ottenibili.

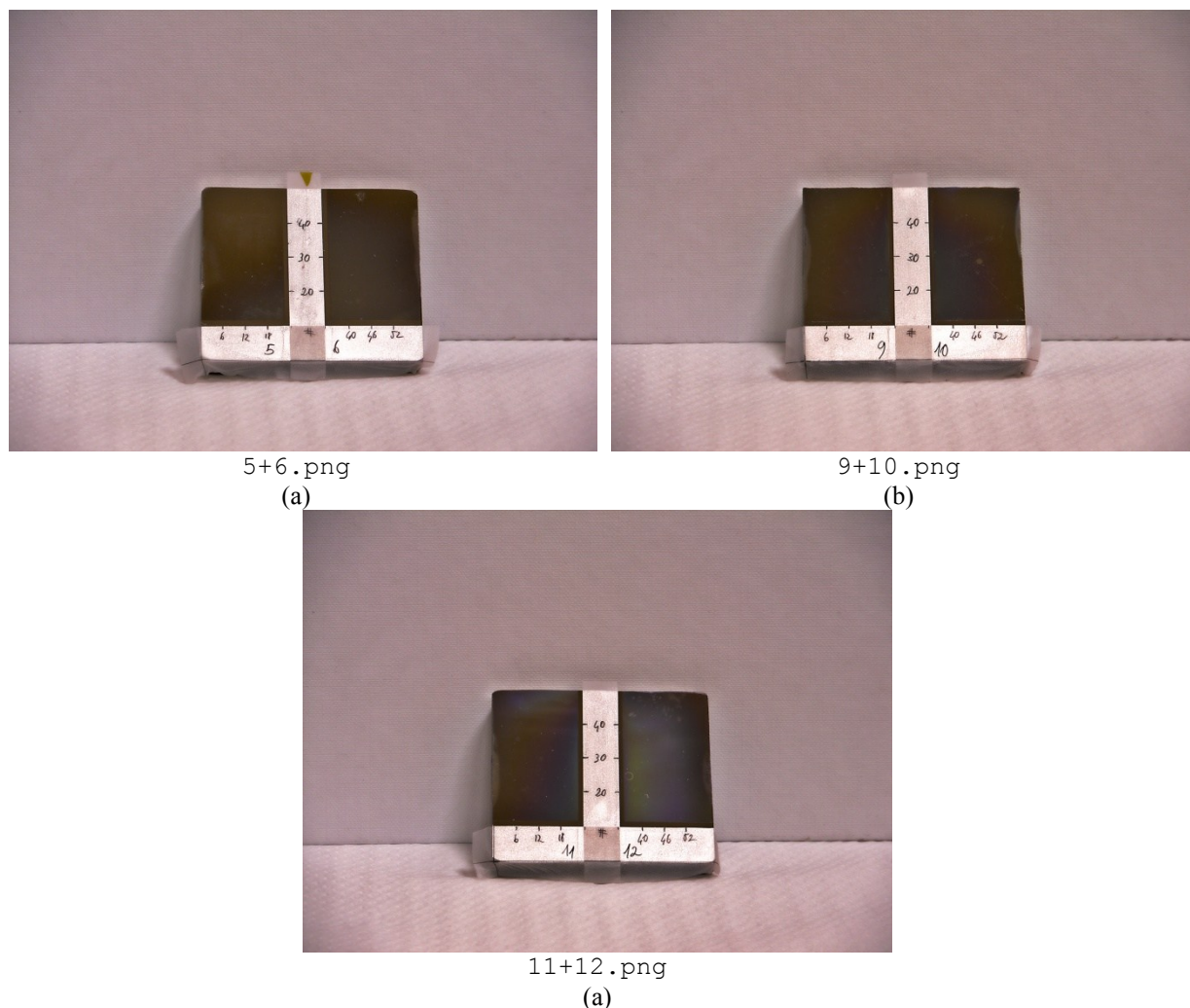


Figura 5.16. Rivestimenti con una rugosità via via crescente: dopo una passata (a), dopo tre (b) e dopo quattro (c)

Per quanto riguarda le prove a distanza di deposizione variabile i risultati sono più disturbati e di difficile interpretazione. Ad ogni modo è ravvisabile un'influenza negativa della distanza di deposizione sullo spessore ottenibile, nonché una certa influenza dell'umidità ambientale. Si riportano anche alcune immagini (Figura 5.17) raccolte al SEM per meglio vedere cosa si intende per rugosità. Quelli che al profilometro vengono visualizzati come “picchi” (a causa

della differenza di risoluzione tra asse orizzontale e verticale) si rivelano essere più che altro conformazioni approssimativamente sferiche, con dimensioni nell'ordine di alcuni micron.

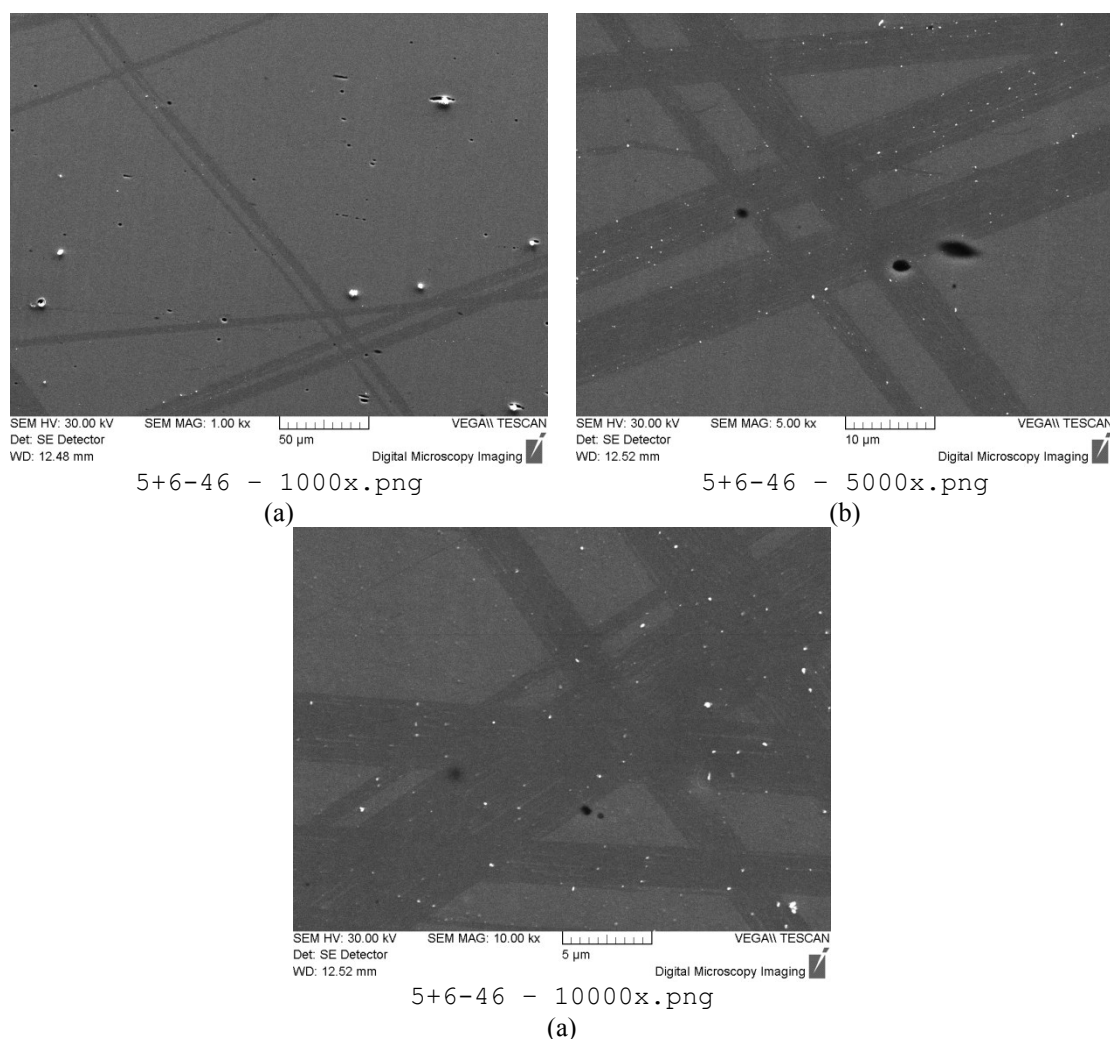


Figura 5.17. Superficie di un rivestimento poco rugoso ad ingrandimenti progressivi: 1000x (a), 5000x (b) e 10000x (c)

Per quanto riguarda il rapporto costitutivo, si ravvisano dei dati di composizione nel complesso debolmente dispersi (ad eccezione del campione 5). In prima analisi il numero di passate influenza negativamente la percentuale vetrosa del deposito: si parte quindi da un rapporto costitutivo vetroso:polimerico di circa 40:1 nel caso di passata singola per poi scendere (quasi linearmente in assenza di messa a terra) fino a circa 20:1 per dieci passate. La forma degli spettri subisce un cambio di forma caratteristico, come mostrato dalla Figura 5.18, con una progressiva definizione del picco relativo alla componente polimerica ed uno *shift* verso numeri d'onda inferiori per quello relativo alla componente vetrosa.

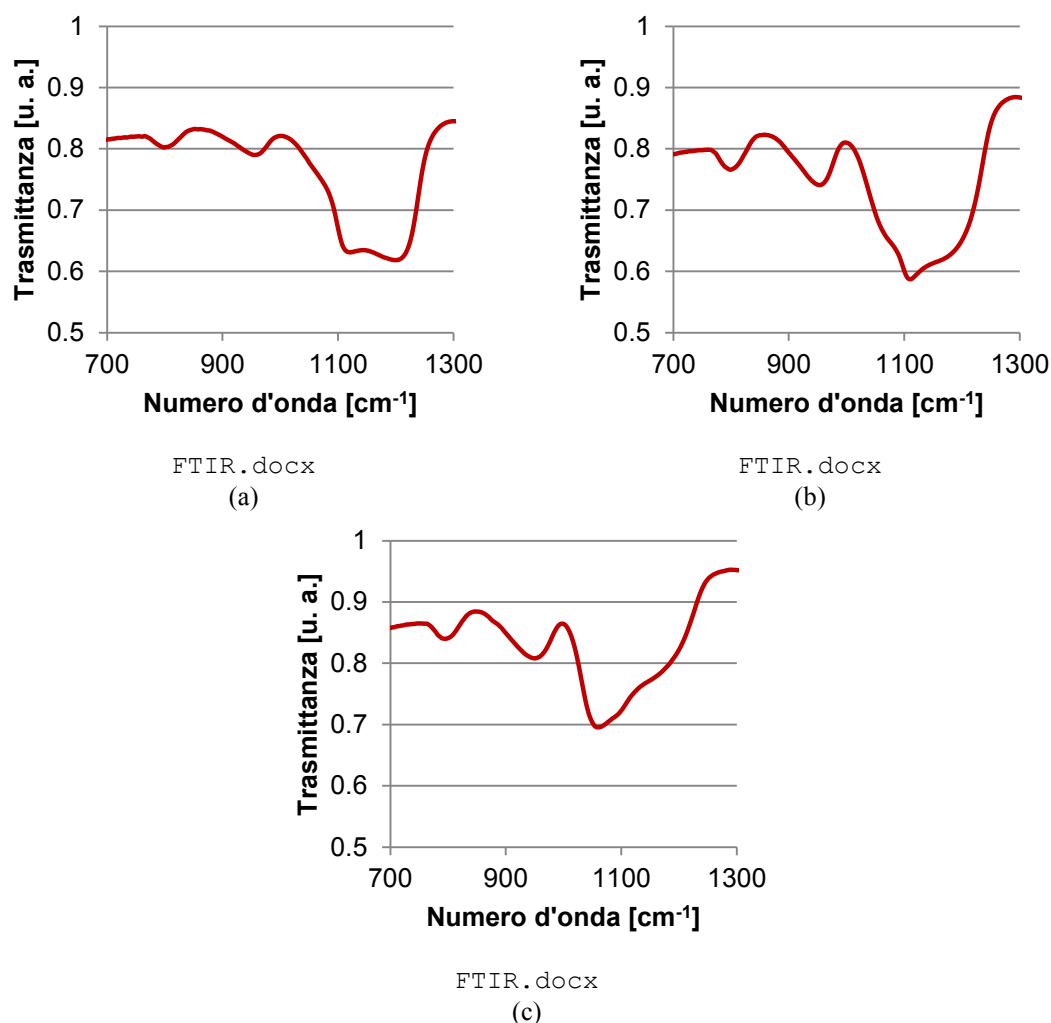


Figura 5.18. *Cambiamento di forma dello spettro IR all'aumentare del numero di passate, da (a), a (b), fino a (c)*

C'è anche da considerare però che ad un numero maggiore di passate corrisponde un innalzamento della temperatura del campione: si passa da alcuni gradi centigradi in più rispetto alla temperatura ambiente nel caso di una passata, ad oltre trenta gradi nel caso del numero massimo di passate. È possibile quindi che il cambio di composizione sia legato indirettamente al numero di passate, e direttamente alla temperatura del substrato. Si tratta di un aspetto da chiarire.

Anche in questo caso si riportano (Figura 5.19) delle immagini ottenute al microscopio elettronico in corrispondenza del segno lasciato dal cristallo impiegato per l'esame ATR-FT-IR. Le modalità di frattura confermano la presenza preponderante di una fase vetrosa. Si possono vedere anche le conformazioni menzionate in precedenza: in questo caso avendo effettuato più passate esse sono di più e mediamente più grosse.

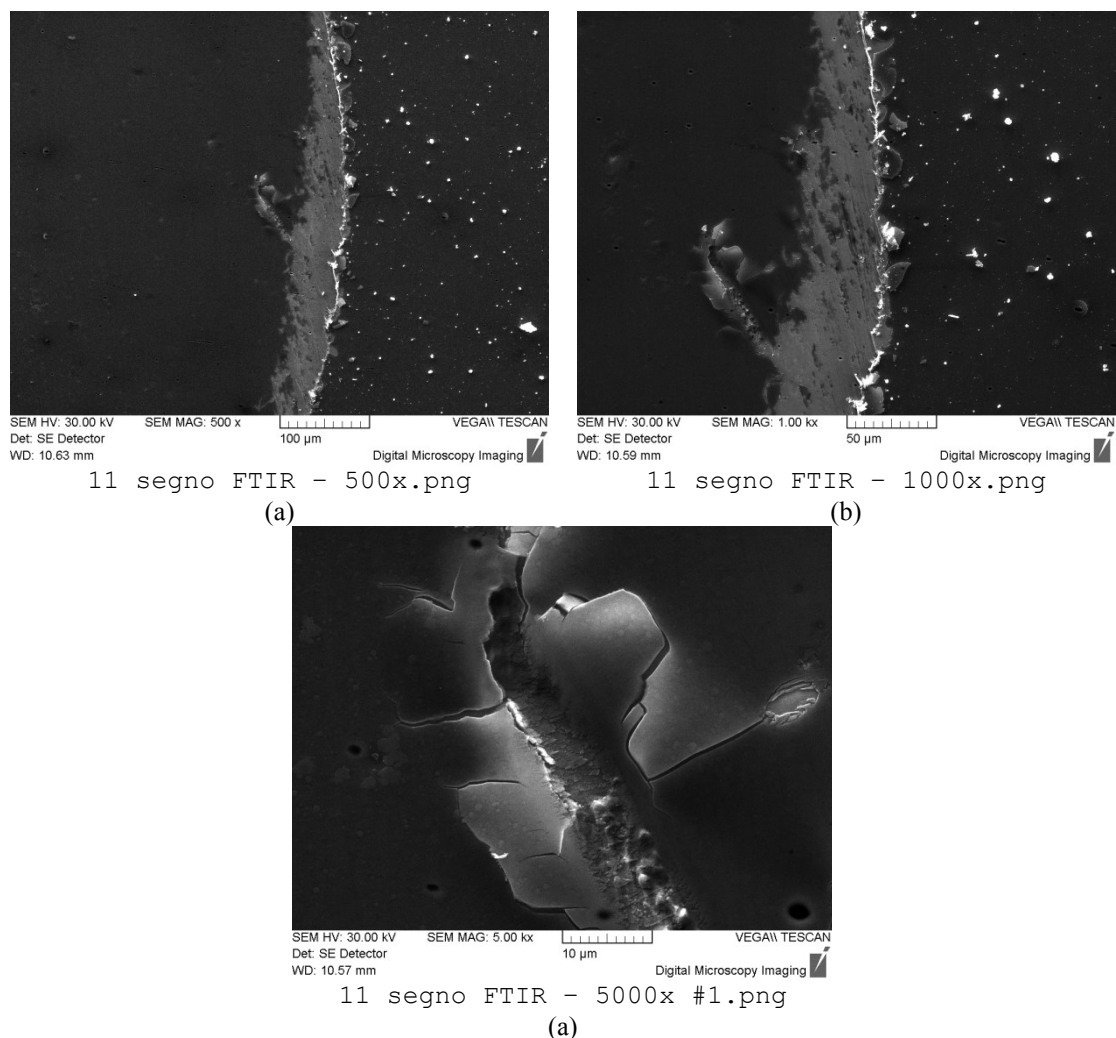


Figura 5.19. Dettaglio di una frattura del rivestimento ad ingrandimenti progressivi: 500x (a), 1000x (b) e 5000x (c)

Secondariamente, la distanza dell'ugello sembra influenzare debolmente in maniera negativa la percentuale vetrosa nel caso di messa a terra.

Si sospetta inoltre che tenori di umidità ambientale inferiori al 50% promuovano la percentuale di componente vetrosa, così come temperature ambiente più basse.

Conclusioni

Il lavoro svolto ha avuto due scopi principali:

- appurare se l'instabilità dell'*atmospheric-pressure plasma jet* (APPJ) impiegato presso il CIVEN, (fluttuazione nell'intensità luminosa in zona post-plasma) si traduca in disuniformità nel trattamento superficiale che effettua. Questo è stato svolto tramite prove di ripetibilità fissando il maggior numero di parametri operativi possibile;
- comprendere l'influenza delle condizioni ambientali e dei parametri operativi sullo spessore, sulla rugosità e sulla composizione chimica di un rivestimento prodotto tramite APPJ utilizzando come precursore TEOS su acciaio inox AISI 316L.

Questo studio si configura come base di un progetto più ampio sull'incremento della resistenza a corrosione e della biocompatibilità dell'acciaio inossidabile.

Per fare ciò si sono unificati quanto più possibile le procedure di preparazione ed i metodi di calcolo. In entrambi i casi è stato usato quindi lo stesso acciaio, proveniente da una sbarra laminata a caldo fornita dalle Acciaierie Valbruna S.p.A., tagliata in pezzi più lunghi per la prima parte di lavoro ed in pezzi più quadrati per la seconda parte. Sono stati tutti preparati superficialmente alla stessa maniera, ovvero hanno tutti subito la stessa lucidatura metallografica, cosa che ha prodotto una finitura superficiale caratterizzata da una rugosità R_a (calcolata secondo lo standard DIN EN ISO 4288:1998) di 2.8 ± 0.8 nm.

Per caratterizzare lo spessore dei rivestimenti prodotti *in situ* è stato elaborato un sistema mascherante di nastro adesivo e Kapton[®] che, fungendo anche da sistema di riferimento, ha permesso di effettuare una profilometria sugli stessi punti prima e dopo il trattamento. Una successiva sottrazione tra gli stessi ha consentito infine di calcolare lo spessore del rivestimento creato. Le rugosità "parassite", ovvero quella residua dell'acciaio dopo la lucidatura e quella del rivestimento creato si comportano a tutti gli effetti come un rumore all'interno delle misure che impedisce di ottenere risultati significativi nella sottrazione di cui sopra. È stata implementata quindi anche una tecnica di quantificazione di questo rumore, trattando i profili come onde, costituiti da una parte a bassa frequenza ed il cui andamento viene approssimato a quello del loro inviluppo, ed una parte ad alta frequenza, costituita dal dettaglio proprio della rugosità.

Per quanto riguarda l'analisi chimica invece, data l'opacità del substrato e l'esiguo spessore dei depositi creati essa è stata effettuata tramite FTIR in modalità ATR.

Per ogni analisi sono state sviluppate procedure di calcolo flessibili ed efficienti, tramite il software Mathematica[®].

Le prove di ripetibilità sono state condotte effettuando 10 passate lineari lungo i campioni, mentre le prove di spessore sono state condotte effettuando delle scansioni a zig-zag, con una distanza tra le linee di scansione di 3 mm. Tutti gli altri parametri della macchina sono stati mantenuti invariati, mentre per le condizioni ambientali ci si è limitati alla loro registrazione, per la successiva contestualizzazione dei risultati ottenuti.

1. Le prove di ripetibilità testimoniano come le instabilità intrinseche nella scarica elettrica dell'APPJ non risultino avere effetto apprezzabile sull'operato della macchina e sugli spessori finali raggiunti, ovvero circa 250 nm, i quali dimostrano una buona omogeneità entro il 3%.
2. I depositi ottenuti hanno spessori nel *range* $207 \div 440$ nm, e la loro rugosità è pari a $0.9 \div 3.4$ volte quella del substrato (2.8 ± 0.8 nm).
3. Entro lo spessore caratteristico di 250 nm il deposito ottenuto è compatto e non polveroso.
4. L'aumentare del numero di passate comporta una diminuzione della percentuale di fase vetrosa del rivestimento, a favore di quella polimerica.
5. Lo spessore massimo raggiungibile su acciaio inox AISI 316L lucidato per metallografia è di circa 350 nm. La rugosità del rivestimento di questo spessore è pari a 10 volte quella del substrato. Oltre questo spessore si registrano fenomeni di aumentata polverosità ed opacità, ed il rivestimento perde adesione. Si è osservata la generazione di conformazioni di pochi micron di diametro sulla superficie del rivestimento.
6. Si può concludere in modo preliminare (con pochi campioni esaminati in tal senso) che un aumento del numero di passate aumenta la rugosità del deposito.
7. Si può concludere (con pochi campioni analizzati in tal senso) che la messa a terra del campione non influisce sullo spessore e sulla qualità del deposito.

Gli sviluppi futuri saranno volti ad ampliare il numero di variabili da considerare nella caratterizzazione descritta, in particolare la velocità di scansione e l'atmosfera in cui viene eseguito il trattamento. La geometria e la morfologia della rugosità saranno inoltre aspetti cruciali da esaminare per valutare la biocompatibilità dell'acciaio inox trattato.

Appendice

Figura 1.2b

Fonte: <https://en.wikipedia.org/>

Figura 3.3

Dati: Dati\Profilometria - Esempio su PLA.xlsx

Figura 3.4

Dati: Dati\Profilometro\Grandi prima\4-1.txt

Dati\Profilometro\Grandi dopo\4-1.txt

Dati\Profilometro\Grandi dopo\4-1.pdf

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro gaussiano.nb

Figura 3.8

Dati: Dati\Profilometro\Grandi prima\4-9.txt

Dati\Profilometro\Grandi prima\4-9 bis.txt

Dati\Profilometro\Grandi prima\4-9 [BEST CASE].pdf

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Test di riallineamento.nb

Figura 3.9

Dati: Dati\Profilometro\Grandi prima\4-9.txt

Dati\Profilometro\Grandi prima\4-9 bis.txt

Dati\Profilometro\Grandi prima\4-9 [WORST CASE].pdf

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Test di riallineamento.nb

Figura 3.10a e Figura 3.10b

Dati: Dati\Profilometro\Grandi prima\4-5.txt

Dati\Profilometro\Grandi dopo\4-5.txt

Dati\Profilometro\Grandi dopo\4-5.pdf

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro gaussiano.nb

Figura 3.11a e Figura 3.11b

Dati: Dati\Profilometro\Piccoli prima\5+6-40.txt

Dati\Profilometro\Piccoli dopo\5+6-40.txt

Dati\Profilometro\Piccolo dopo\5+6-40.pdf

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro minimo e massimo.nb

Figura 4.1

Fonte: <https://en.wikipedia.org/>

Figura 4.3

Dati: Dati\FTIR\Misure\1-1.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Figura 5.2a e Figura 5.2b

Dati: Dati\Profilometro\Grandi prima\6-1.txt

Dati\Profilometro\Grandi dopo\6-1.txt

Dati\Profilometro\Grandi dopo\6-1.pdf

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro gaussiano.nb

Figura 5.3a, Figura 5.3b, Figura 5.4a e Figura 5.4b

Dati: Dati\Profilometro\Piccoli prima\1-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1+2-6.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1+2-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1+2-18.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3+4-6.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3+4-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3+4-18.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5+6-6.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5+6-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5+6-18.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7+8-6.txt

```
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7+8-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7+8-18.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9+10-6.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9+10-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9+10-18.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\12-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\12-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\12-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-52.txt
```

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro minimo e massimo.nb

Figura 5.5a, Figura 5.5b, Figura 5.6a e Figura 5.6b

Dati:

```
Dati\Profilometro\Piccoli prima\2-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\2-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\2-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1+2-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1+2-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\1+2-52.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\4-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\4-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\4-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3+4-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3+4-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\3+4-52.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\6-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\6-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\6-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5+6-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5+6-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\5+6-52.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\8-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\8-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\8-40.txt
```

```

Dati\Profilometro\Piccoli prima\7+8-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7+8-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\7+8-52.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\10-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\10-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\10-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9+10-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9+10-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\9+10-52.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-6.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-18.txt

```

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro minimo e massimo.nb

Figura 5.7a, Figura 5.7b, Figura 5.8a e Figura 5.8b

Dati:

```

Dati\Profilometro\Piccoli prima\12-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\12-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\12-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-52.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\13-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\13-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\13-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\13+14-6.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\13+14-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\13+14-18.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\15-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\15-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\15-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\15+16-6.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\15+16-12.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\15+16-18.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\17-20.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\17-30.txt

```

Dati\Profilometro\Piccoli prima\17-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\17+18-6.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\17+18-12.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\17+18-18.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\19-20.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\19-30.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\19-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\19+20-6.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\19+20-12.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\19+20-18.txt

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro minimo e massimo.nb

Figura 5.9a, Figura 5.9b, Figura 5.10a e Figura 5.10b

Dati: Dati\Profilometro\Piccoli prima\11-20.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\11-30.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\11-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-6.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-12.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\11+12-18.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\14-20.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\14-30.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\14-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\13+14-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\13+14-46.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\13+14-52.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\16-20.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\16-30.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\16-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\15+16-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\15+16-46.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\15+16-52.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\18-20.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\18-30.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\18-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\17+18-40.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\17+18-46.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\17+18-52.txt
 Dati\Profilometro\Piccoli prima\20-20.txt

Dati\Profilometro\Piccoli prima\20-30.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\20-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\19+20-40.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\19+20-46.txt
Dati\Profilometro\Piccoli prima\19+20-52.txt

Notebook: Dati\Profilometro\Profilometro - Filtro minimo e massimo.nb

Figura 5.11a e Figura 5.11b

Dati: Dati\FTIR\Misure\1-1.asc
Dati\FTIR\Misure\1-2.asc
Dati\FTIR\Misure\1-3.asc
Dati\FTIR\Misure\3-1.asc
Dati\FTIR\Misure\3-2.asc
Dati\FTIR\Misure\3-3.asc
Dati\FTIR\Misure\5-1.asc
Dati\FTIR\Misure\5-2.asc
Dati\FTIR\Misure\5-3.asc
Dati\FTIR\Misure\7-1.asc
Dati\FTIR\Misure\7-2.asc
Dati\FTIR\Misure\7-3.asc
Dati\FTIR\Misure\9-1.asc
Dati\FTIR\Misure\9-2.asc
Dati\FTIR\Misure\9-3.asc
Dati\FTIR\Misure\12-1.asc
Dati\FTIR\Misure\12-2.asc
Dati\FTIR\Misure\12-3.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Figura 5.12a e Figura 5.12b

Dati: Dati\FTIR\Misure\2-1.asc
Dati\FTIR\Misure\2-2.asc
Dati\FTIR\Misure\2-3.asc
Dati\FTIR\Misure\4-1.asc
Dati\FTIR\Misure\4-2.asc
Dati\FTIR\Misure\4-3.asc
Dati\FTIR\Misure\6-1.asc
Dati\FTIR\Misure\6-2.asc
Dati\FTIR\Misure\6-3.asc

Dati\FTIR\Misure\8-1.asc
Dati\FTIR\Misure\8-2.asc
Dati\FTIR\Misure\8-3.asc
Dati\FTIR\Misure\10-1.asc
Dati\FTIR\Misure\10-2.asc
Dati\FTIR\Misure\10-3.asc
Dati\FTIR\Misure\11-1.asc
Dati\FTIR\Misure\11-2.asc
Dati\FTIR\Misure\11-3.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Figura 5.13a e Figura 5.13b

Dati: Dati\FTIR\Misure\12-1.asc
Dati\FTIR\Misure\12-2.asc
Dati\FTIR\Misure\12-3.asc
Dati\FTIR\Misure\13-1.asc
Dati\FTIR\Misure\13-2.asc
Dati\FTIR\Misure\13-3.asc
Dati\FTIR\Misure\15-1.asc
Dati\FTIR\Misure\15-2.asc
Dati\FTIR\Misure\15-3.asc
Dati\FTIR\Misure\17-1.asc
Dati\FTIR\Misure\17-2.asc
Dati\FTIR\Misure\17-3.asc
Dati\FTIR\Misure\19-1.asc
Dati\FTIR\Misure\19-2.asc
Dati\FTIR\Misure\19-3.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Figura 5.14a e Figura 5.14b

Dati: Dati\FTIR\Misure\11-1.asc
Dati\FTIR\Misure\11-2.asc
Dati\FTIR\Misure\11-3.asc
Dati\FTIR\Misure\14-1.asc
Dati\FTIR\Misure\14-2.asc
Dati\FTIR\Misure\14-3.asc
Dati\FTIR\Misure\16-1.asc
Dati\FTIR\Misure\16-2.asc

Dati\FTIR\Misure\16-3.asc
Dati\FTIR\Misure\18-1.asc
Dati\FTIR\Misure\18-2.asc
Dati\FTIR\Misure\18-3.asc
Dati\FTIR\Misure\20-1.asc
Dati\FTIR\Misure\20-2.asc
Dati\FTIR\Misure\20-3.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Figura 5.15a

vd. Figura 5.11a, Figura 5.11b, Figura 5.12a e Figura 5.12b

Figura 5.15b

vd. Figura 5.13a, Figura 5.13b, Figura 5.14a e Figura 5.14b

Figura 5.18a

Dati: Dati\FTIR\Misure\6-3.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Figura 5.18b

Dati: Dati\FTIR\Misure\9-3.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Figura 5.18c

Dati: Dati\FTIR\Misure\14-2.asc

Notebook: Dati\FTIR\FTIR.nb

Nomenclatura

ln	=	lunghezza dell'intervallo si calcola la media aritmetica ponderata mobile (nm)
lt	=	lunghezza della corsa raccomandata (nm)
m	=	metà meno uno del numero di campioni presenti in una lunghezza λ_c
n	=	numero di campioni presi in esame
R_a	=	rugosità media (nm)
s_k	=	peso k -esimo per il calcolo della media aritmetica ponderata mobile
w_i	=	media aritmetica ponderata mobile nel campione i -esimo
Δx	=	distanza tra i campioni (nm)
y_i	=	distanza verticale del campione i -esimo dal profilo medio (nm)

Lettere greche

α	=	costante pari $\sqrt{\log(2)/\pi}$
λ_c	=	lunghezza di <i>cut-off</i> (nm)

Acronimi

AFM	=	microscopio a forza atomica (<i>atomic force microscope</i>)
AISI	=	Istituto Americano del Ferro e dell'Acciaio (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
ALU	=	unità aritmetica-logica (<i>arithmetic logic unit</i>)
APPJ	=	jet di plasma a pressione atmosferica (<i>atmospheric-pressure plasma jet</i>)
ATR	=	riflettanza totale attenuata (<i>attenuated total reflectance</i>)
CAS	=	Servizio di Abstract dei composti Chimici (<i>Chemical Abstracts Service</i>)
CIVEN	=	Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie
DBD	=	scarica da barriera dielettrica (<i>dielectric-barrier discharge</i>)
DIN	=	Istituto Tedesco per la Standardizzazione (<i>Deutsches Institut für Normung</i>)
DTGS	=	solfato di triglicina deuterato (<i>deuterated triglycine sulfate</i>)
EN	=	Norma Europea (<i>European Norm</i>)
FTIR	=	spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GHS	=	Sistema Globalmente Armonizzato di Classificazione ed Etichettatura dei composti Chimici (<i>Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals</i>)
HMDSO	=	esametildisilossano (<i>hexamethyldisiloxane</i>)

ISO	=	Organizzazione internazionale per la normazione (<i>International Organization for Standardization</i>)
IUPAC	=	Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LED	=	diodo ad emissione luminosa (<i>light-emitting diode</i>)
ODAMO	=	cloruro di 3-(trimetossisilil)-propildi-metioctadecilammonio (<i>3-(trimethoxysilyl)-propyldi-methyooctadecylammonium chloride</i>)
PD	=	scariche parziali (<i>partial discharges</i>)
PECVD	=	deposizione di vapori chimici incrementata tramite plasma (<i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>)
SEM	=	microscopio elettronico a scansione (<i>scanning electron microscope</i>)
slpm	=	litri standard al minuto (<i>standard litres per minute</i>)
SNR	=	rapporto segnale/umore (<i>signal-to-noise ratio</i>)
TEOS	=	ortosilicato tetraetile (<i>tetraethyl orthosilicate</i>)
TMSM	=	3-metacrilossipropiltrimetossisilano (<i>3-methacryloxypropyltrimethoxysilane</i>)
USB	=	bus seriale universale (<i>universal serial bus</i>)
VPS	=	spray di plasma in vuoto (<i>vacuum plasma spraying</i>)

Riferimenti bibliografici

- Ballarre, J., D. A. López e A. L. Cavalieri (2009). Frictional and adhesive behavior of organic-inorganic hybrid coatings on surgical grade stainless steel using nano-scratching technique. *Wear*, **266**, 1165-1170.
- Brevetto WO/1998/035379
- Cooray, V. (2003). *The lightning flash*. The Institution of Electrical Engineers, London (U.K.).
- Crookes, W. (1879). "Radiant Matter". *A Resume of the Principal Lectures and Papers of Prof. William Crookes, on the "Fourth State of Matter"*. James W. Queen & Co., Philadelphia (U.S.A.).
- Denes, F. S. e S. Manolache (2004). Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 815-885.
- Gandhiraman, R. P., S. Daniels e D. C. Cameron (2007). A Comparative Study of Characteristics of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, TiO_x and SiO-TiO Oxide-Based Biocompatible Coatings. *Plasma Process. Polym.*, **4**, S369-S373.
- Gurnett, D. A. e A. Bhattacharjee (2005). *Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (U.K.), p.2.
- Hippler, R., H. Kersten, M. Schmidt e K. M. Schoenbach (2008). *Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques* (2nd ed.). Wiley-VCH, Weinheim (Germany).
- Hosseinalipour, S. M, A. Ershad-langroudi, A. N. Hayati e A. M. Nabizade-Haghighi (2010). Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications. *Progress in Organic Coatings*, **67**, 371-374.
- Kogelschatz, U., B. Eliasson e W. Egli (1999). From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Applied Chemistry*, **71**, 1819-1828.
- Krystek, M. (1996). A fast Gauss filtering algorithm for roughness measurements. *Precision Engineering*, **19**, 198-200.
- Langmuir, I. (1928). Oscillations in ionized gases. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **14**, 628.
- Pavlosky, J. E. e L. G. S. Leger (1974). *Apollo Experience Report - Thermal Protection Subsystem*. NASA TN D-7564, p.11.
- Placko, H. E., S. A. Brown e J. H. Payer (1983). Effects of microstructure on the corrosion behavior of CoCr porous coatings on orthopedic implants. *J. Biomed. Mater. Res.*, **17**, 655.
- Raja, J., B. Muralikrishnan e S. Fu (2001). Recent advances in separation of roughness, waviness and form. *Precision Engineering*, **26**, 222-235.

- Rakov, V. A. e M. A. Uman (2007). *Lightning: Physics and Effects*. Cambridge University Press, Cambridge (U.K.), p.378.
- Rawer, K. (1993). *Wave Propagation in the Ionosphere*. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (Netherlands).
- Sarghini, S., S. Paulussen e H. Terryn (2011). Atmospheric Pressure Plasma Technology: a Straightforward Deposition of Antibacterial Coatings. *Plasma Process. Polym.*, **8**, 59-69.
- Sarmiento, V. H. V., M. G. Schiavetto, P. Hammer, A. V. Benedetti, C. S. Fugivara, P. H. Suegama, S. H. Pulcinelli e C. V. Santilli (2010). Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. *Surface & Coatings Technology*, **204**, 2689-2701.
- Scherer, K., H. Fichtner e B. Heber (2005). *Space Weather: The Physics Behind a Slogan*. Springer, Berlin (Germany), p.138.
- Schütze, A., J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn e R. F. Hicks (1998). The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26, 6, 1685-1694.
- Sladek, R. E. J. e E. Stoffels (2005). Deactivation of Escherichia coli by the plasma needle. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 1716-1721.
- Vilotijević, M., P. Marković, S. Zec, S. Marinković e V. Jokanović (2010). Hydroxyapatite coatings prepared by a high power laminar plasma jet. *Journal of Materials Processing Technology*, **211**, 996-1004.

Siti web

<http://www.acros.com/> (ultimo accesso: 28/03/2011)

<http://www.harrickplasma.com/> (ultimo accesso: 28/03/2011)

<http://www.plasmatreat.com/> (ultimo accesso: 07/02/2012)

<https://en.wikipedia.org/> (ultimo accesso: 28/03/2011)